

Untersuchungen von eingeschnürten Reaktionen und Entwicklung einer Methode zur Visualisierung elektronischer Delokalisierung

Von der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Technischen Universität Carolo-Wilhelmina
zu Braunschweig
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)
genehmigte

Dissertation

von Daniel Geuenich
aus Bonn

1. Referentin oder Referent: Herr Professor Dr. R. Herges
2. Referentin oder Referent: Herr Privatdozent Dr. R. Gdanitz
eingereicht am: 29.04.1999
mündliche Prüfung (Disputation) am: 08.09.1999

1999

Vorveröffentlichungen der Dissertation

Teilergebnisse aus dieser Arbeit wurden mit Genehmigung der Gemeinsamen Naturwissenschaftlichen Fakultät, vertreten durch die Mentorin oder den Mentor/die Betreuerin oder den Betreuer der Arbeit, in folgenden Beiträgen vorab veröffentlicht:

Publikationen

Berger, C.; Bresler, C.; Dilger, U.; Geuenich, D.; Herges, R.; Röttele, H.; Schröder, G.:

Eine spontane Fragmentierung – vom Crigee-Zwitterion zur „eingeschnürten“ Möbius-Aromatizität.

Angew. Chem. 110 (1998) S. 1951–1954

Berger, C.; Dieterich, S.; Dilger, U.; Geuenich, D.; Helios, H.; Herges, R.; Kirchner, P.; Röttele, H.; Schröder, G.:

Das thermische Verhalten der Spiroozonide aus Formaldehyd-*O*-oxid und Troponderivaten: eine eingeschnürte Reaktion.

Angew. Chem. 110 (1998) S. 1954–1957

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. Rainer Herges für die Themenstellung, die wohlwollende Unterstützung und die zahlreichen anregenden Diskussionen im Verlaufe dieser Arbeit.

Den Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für die Zusammenarbeit und die stete Diskussions- und Hilfsbereitschaft.

Ebenfalls Dank sagen möchte ich Herrn Prof. Dr. G. Schröder von der Universität Karlsruhe sowie Herrn Prof. Dr. W. Sander, Herrn Dr. G. Bucher und Frau C. Tönshoff von der Universität Bochum für die gute Kooperation.

Frau Jutta Obermann und Herrn Winfried Malorny vom Institut für Baustoffe, Massivbau und Brandschutz der TU Braunschweig danke ich für die unbürokratische Ermöglichung der Pyrolyse-GC-MS-Messungen.

Schließlich möchte ich dem Fonds der chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung danken.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	9
1.1	Aufgabenstellung	12
2	Experimentelle Arbeiten	15
2.1	Synthesewege zu den Nitrenvorstufen	17
2.1.1	Synthese des Cyclopropylethynylisocyanats	19
2.1.2	Synthese des Cyclopropylethins	21
2.2	Ergebnisse	21
2.2.1	Synthese der Nitrenvorstufen	21
2.2.2	Vorversuche zur Pyrolyse der Nitrenvorstufen	22
2.2.3	Matrixisolationsexperimente	26
2.2.4	Zusammenfassung	32
2.3	Experimenteller Teil	33
2.3.1	Analytik	33
2.3.2	Allgemeine Arbeitsmethoden	34
2.3.3	Versuchsvorschriften	35
3	Theoretische Untersuchungen an eingeschnürten Reaktionen	47
3.1	Fragmentierung des Cyclopropylethynylnitrens	47
3.2	Spiroozonidfragmentierung	50
3.2.1	Stammsysteme	51
3.2.2	Troponozonide	55
3.3	Eingeschnürte Cycloaddition von Ethen und Cyclopropen	59

4	Methode zur Visualisierung von elektronischer Delokalisierung	67
4.1	Einleitung	67
4.2	Theorieteil	69
4.2.1	Berechnung der induzierten Stromdichte	69
4.2.2	Bedeutung der induzierten Stromdichte	71
4.2.3	Darstellung der induzierten Stromdichte	72
4.2.4	Quantitative Beschreibung der Anisotropie	74
4.2.5	Die Anisotropie der Stromdichte als Indikator für Ringströme	79
4.2.6	Symmetrieeigenschaften der induzierten Stromdichte	80
4.3	Anwendung der Methode	85
4.3.1	Modellsysteme	85
4.4	Grundzustandssysteme	92
4.4.1	Lineare Delokalisierung	92
4.4.2	Cyclische Delokalisierung	95
4.5	Übergangszustandssysteme	135
4.5.1	Lineare Übergangszustände	136
4.5.2	Cyclische Übergangszustände	138
4.5.3	Eingeschnürte Übergangszustände	151
4.6	Zusammenfassung	156
A	Berechnungsmethoden	167
B	Lebenslauf	169

Kapitel 1

Einleitung

Jeder Wissensbereich erhält erst durch Strukturierung und Klassifizierung eine Form, die Verständnis und damit darauf basierend weiterführende Schlüsse ermöglicht. Um dieses Ziel zu erreichen, sind Theorien erforderlich, die einen bestimmten Wissenszweig grundlegend beschreiben und die damit einen Anhaltspunkt zur Untergliederung bieten.

Das Gebiet der organisch-chemischen Reaktionen ist gleichermaßen auf die Einteilung und Theoriebildung angewiesen. Erst das physikalische Verständnis der Reaktionsmechanismen hat in der Vergangenheit zum einen die Vorhersage von Mechanismen und Stereochemie und zum anderen die Ordnung bekannter sowie die Vorhersage neuer Reaktionen ermöglicht.

Konkret lassen sich die organisch-chemischen Reaktionen zunächst in „closed-shell“- und „open-shell“-Reaktionen¹ unterteilen (siehe Abbildung 1.1). Zur weiteren Klassifizierung der closed-shell-Reaktionen haben in der Vergangenheit besonders die Arbeiten von Woodward und Hoffman [1] beigetragen. Aus der Theorie der pericyclischen Reaktionen kann als Klassifikationskriterium die Topologie der Elektronenverschiebung im Verlauf einer Reaktion abgeleitet werden.

Topologisch unterscheidbare Fälle stellen zum Beispiel die lineare und die cyclische Elektronenverschiebung dar. Erstere definiert die polaren, letztere die pericyclischen Reaktionen.

Bis vor kurzem stellte dies den Stand des Wissens dar. Es gibt allerdings eine Gruppe von Reaktionen, die weder in die eine noch in die andere Kategorie fallen [2, 3, 4, 5, 6, 7, 8]. Die Elektronen werden hier in komplexer Weise verschoben, die sich am besten als „eingeschnürt“ bezeichnen läßt. Die eingeschnürten Reaktionen

¹Closed-shell-Reaktionen unterscheiden sich von open-shell-Reaktionen dadurch, daß bei ersteren Elektronen immer paarweise übertragen werden und somit keine Radikale am Mechanismus beteiligt sind.

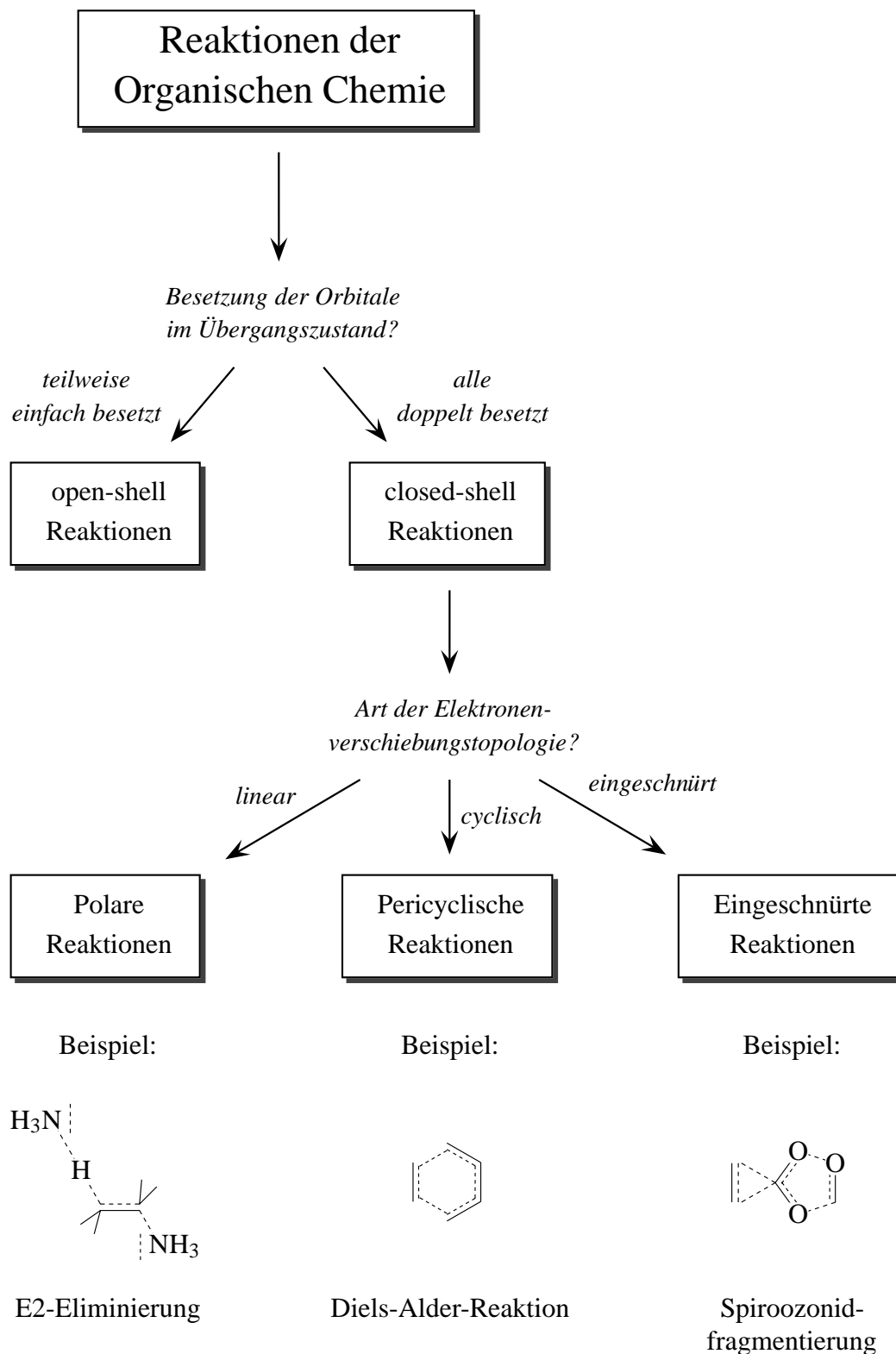


Abbildung 1.1: Klassifizierung von Reaktionen in der organischen Chemie.

wurden erstmals von Herges [2] zusammenhängend beschrieben. Sie zeichnen sich durch die ungewöhnliche Tatsache aus, daß im Reaktionsverlauf an mindestens einem Atom gleichzeitig zwei Bindungen geknüpft und gebrochen werden. Demzufolge kann das delokalisierte System im Übergangszustand nicht ausreichend mit nur einer Basisfunktion pro Atom beschrieben werden, wie es üblicherweise der Fall ist² (siehe Abbildung 1.2).

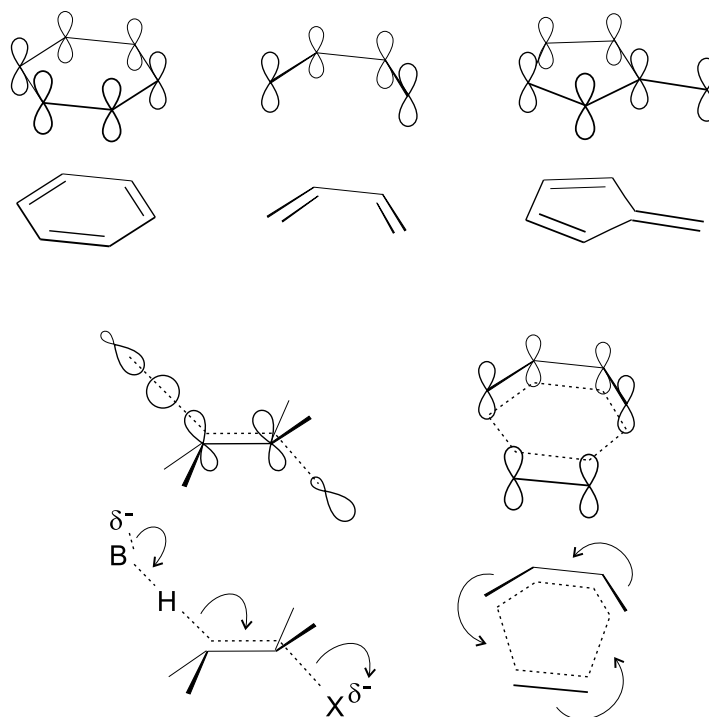


Abbildung 1.2: Delokalisierte Systeme in Molekülen (zum Beispiel Benzol, Butadien, Fulven) und delokalisierte Systeme in linearen und pericyclischen Übergangszuständen (zum Beispiel E2-Eliminierung, Diels-Alder-Reaktion) können qualitativ mit Hilfe einer Basisfunktion je Atom beschrieben werden.

Der Teil des molekularen Systems, der die Atome umfaßt, an denen gleichzeitig zwei Bindungen geknüpft und zwei Bindungen gebrochen werden, wird „eingeschnürtes System“ genannt. Im Beispiel in Abbildung 1.1 besteht das eingeschnürte System aus dem Spiro-C-Atom. An den Enden eines eingeschnürten Systems befinden sich cyclische π -Systeme oder einfache Elektronenpaare, die das eingeschnürte System „terminieren“. Diese Gruppen heißen deshalb „Terminatoren“. Im Beispiel in Abbildung 1.1 erfüllen ein Dreiring und ein Fünfring diese Terminatorfunktion.

Im eingeschnürten System sind für eine vollständige Beschreibung zwei Basisfunktionen erforderlich [2]. Trotz dieses Unterschiedes besteht eine topologische Bezie-

²Die Hückel-Methode und die Woodward-Hoffmann-Regeln beispielsweise basieren auf der Annahme, daß die Beschreibung mit Hilfe einer Basisfunktion je Atom ausreichend ist.

hung zwischen aromatischen π -Systemen beziehungsweise pericyclischen Übergangszuständen und eingeschnürten Übergangszuständen (siehe Abbildung 1.3).

Diese Analogie erlaubt es einfache Regeln, ähnlich den Woodward-Hoffmann-Regeln, aufzustellen, die eine Aussage über den stereochemischen Verlauf ermöglichen. Diese lauten folgendermaßen:

- Eingeschnürte Systeme mit $4n + 2$ delokalisierten Elektronen bevorzugen coplanare Terminator- π -Ebenen (siehe Abbildung 1.4(a)).
- Eingeschnürte Systeme mit $4n$ delokalisierten Elektronen bevorzugen orthogonale Terminator- π -Ebenen (siehe Abbildung 1.4(b)).

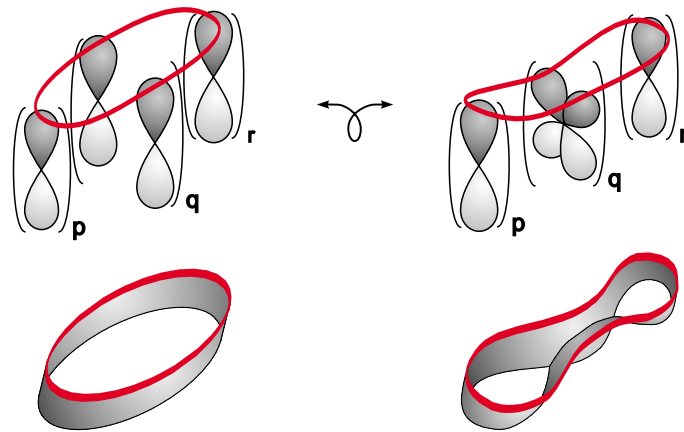
Bei der Untersuchung von eingeschnürten Reaktionen mit Hilfe von quantenmechanischen Methoden, stellt sich wiederholt die Frage, ob ein gefundener Übergangszustand tatsächlich eine eingeschnürte Reaktion beschreibt. Diese Frage kann weiter ausgedehnt werden auf Übergangszustände im allgemeinen (lineare und pericyclische Übergangszustände). Eine Antwort hierauf kann durch eine Methode zur Visualisierung und Detektion elektronischer Delokalisierung erhalten werden, wie sie in Kapitel 4 vorgestellt wird.

1.1 Aufgabenstellung

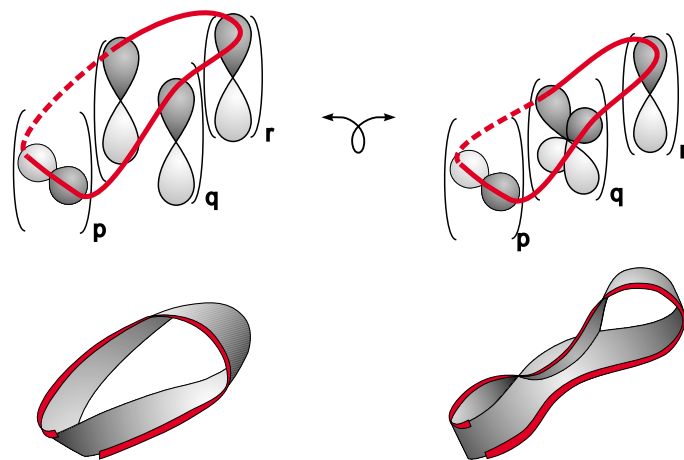
Ziel dieser Arbeit war es, das Konzept der eingeschnürten Reaktionen weiter auszubauen. Dazu sollten sowohl eingeschnürte Reaktionen mit quantenmechanischen Methoden untersucht werden (siehe Kapitel 3) als auch geeignete Edukte eingeschnürter Reaktionen dargestellt werden (siehe Kapitel 2).

Im Zuge des theoretischen Teils waren einige bekannte Reaktionen auf ihren Mechanismus hin zu prüfen. Da eine Charakterisierung eines Übergangszustandes, wie im vorigen Abschnitt bereits erwähnt, mit gängigen quantenmechanischen Verfahren nicht in ausreichender Weise durchgeführt werden kann, bestand eine weitere Aufgabe darin, hierfür eine Methode auszuarbeiten (siehe Kapitel 4).

Die experimentellen Arbeiten hatten das Homologisierungsprinzip bei eingeschnürten Reaktionen zum Thema. Hier sollte das eingeschnürte System einer bekannten Reaktion verlängert werden.



(a) Hückel-Topologie



(b) Möbius-Topologie

Abbildung 1.3: Topologische Beziehung zwischen eingeschnürt (rechts) und cyclisch (links) konjugierten Systemen mit Hückel-Topologie (oben) und Möbius-Topologie (unten). (Zu beachten ist, daß die p -Funktionen Basisorbitale und nicht MO-Koeffizienten darstellen.)

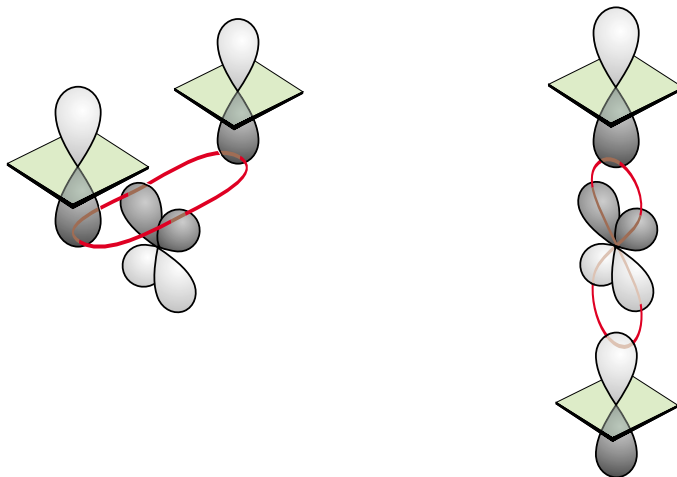
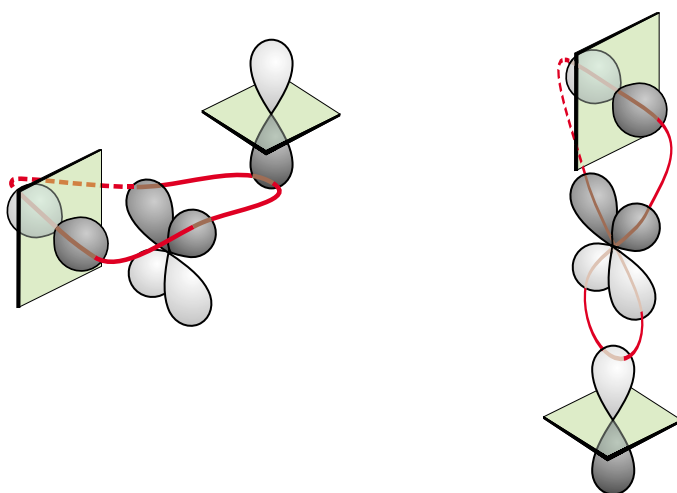
(a) Parallele Terminator- π -Ebenen(b) Orthogonale Terminator- π -Ebenen

Abbildung 1.4: Stereochemisch unterscheidbare Situationen in eingeschnürten Systemen: parallele Terminator- π -Ebenen (Teilbild 1.4(a)) und orthogonale Terminator- π -Ebenen (Teilbild 1.4(b)). Überlappung der Terminatorenorbitale mit derselben Phase (jeweils links) und mit unterschiedlicher Phase (jeweils rechts) ändert nicht die relative Orientierung der Terminator- π -Ebenen. Eingeschnürte Systeme mit coplanaren Terminator- π -Ebenen haben Hückel- und diejenigen mit orthogonalen π -Ebenen Möbius-Topologie.

Kapitel 2

Experimentelle Arbeiten

Die Homologisierung bei eingeschnürten Reaktionen kann prinzipiell auf drei Arten erfolgen:

- Vergrößerung der Terminatorgruppen (siehe Abbildung 2.1)
- Verlängerung des eingeschnürten Systems
- Ersatz bestimmter Elementgruppen durch homologe Gruppen (beispielsweise Ersatz von -CH gegen -N [9])

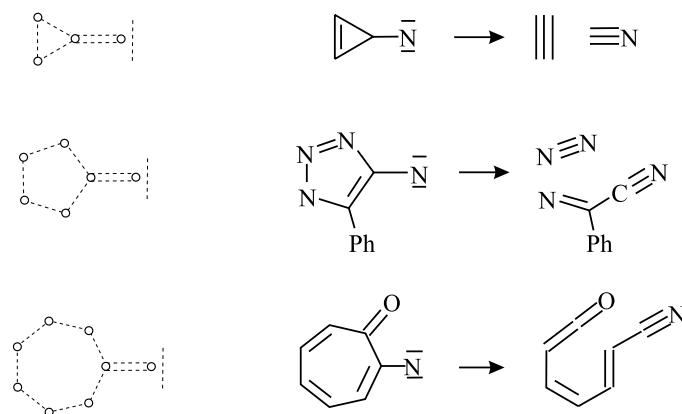
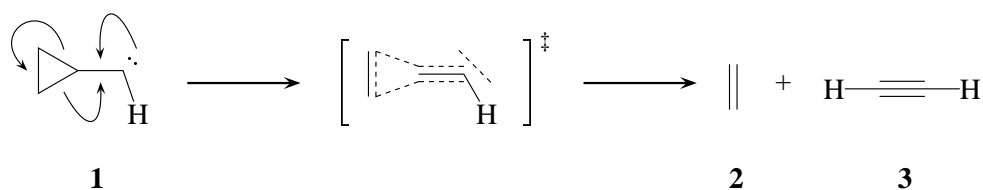


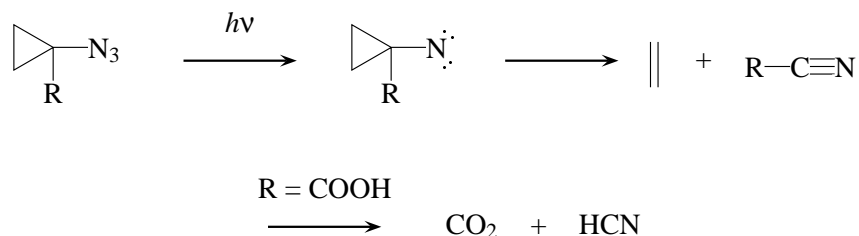
Abbildung 2.1: Homologisierung eingeschnürter Reaktionen durch Vergrößerung der Terminatorgruppen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde versucht, eine zur bereits sehr gut untersuchten [10, 11] Cyclopropylcarbenfragmentierung homologe Reaktion zu finden. Die Gleichung der Stammreaktion ist folgendermaßen zu formulieren:



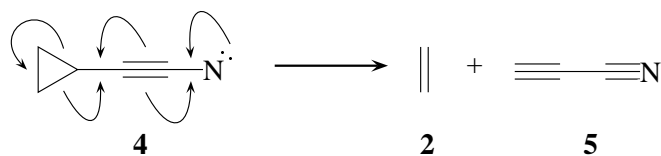
Das Cyclopropylcarben **1** fragmentiert unter Beteiligung von sechs Elektronen in Ethen **2** und Ethin **3**. Nach den in Kapitel 1 vorgestellten stereochemischen Regeln ist die Reaktion dann erlaubt, wenn die Terminator- π -Ebenen coplanar stehen. Der am Carben-Zentrum sitzende Wasserstoff muß folglich exo- oder endo-ständig sein, wobei die endo-Konformation eine bessere Orbitalüberlappung erlaubt und somit favorisiert wird [2].

Bereits bekannt ist die heteroanaloge Nitrenreaktion ($R = H, COOH$), die durch Belichtung des entsprechenden Azids eingeleitet werden kann [2, 12]:



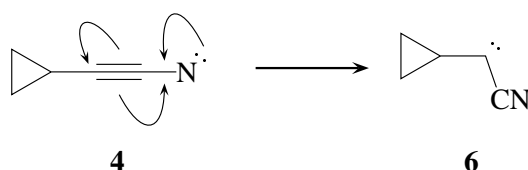
Vermutlich zweistufig und über ein Nitreniumkation verläuft dagegen die enzymatisch katalysierte Abspaltung von Ethen aus der Aminocyclopropan-carbonsäure. Das freigesetzte Ethen bewirkt als Pflanzenhormon die Reifung von Obst [2].

Die in dieser Arbeit erreichte Homologisierung betrifft sowohl die Verlängerung des eingeschnürten Systems als auch den Ersatz einer CH-Gruppe durch Stickstoff, so daß folgende Ziel-Reaktion resultiert:



Die Verlängerung des eingeschnürten Systems um eine C_2 -Gruppe erhöht die Anzahl der beteiligten Elektronen um vier, so daß die Stereochemie unbeeinflusst bleibt. Der gleichzeitige Austausch der CH-Gruppe gegen Stickstoff verhindert allerdings eine stereochemische Unterscheidbarkeit.

Prinzipiell gibt es für **4** eine weitere Reaktionsmöglichkeit, die ebenfalls eine eingeschnürte Reaktion darstellt:



6 sollte analog zu **1** weiter in **2** und **5** fragmentieren können.

Inwieweit der einstufige Weg gegenüber dem zweistufigen bevorzugt wird, wird in Abschnitt 3.1 diskutiert werden.

2.1 Synthesewege zu den Nitrenvorstufen

Um den besonderen Reaktionsweg des Nitrens **4** besser herausarbeiten zu können, wurden im Rahmen dieser Arbeit auch Vorstufen für ein Nitren, das keine eingeschnürte Folgereaktion eingehen kann, dargestellt und untersucht. Die Wahl fiel auf das Phenylethynylnitren **7**, das bereits als reaktive Zwischenstufe bei der Photoreaktion von Phenylpropiolylazid postuliert worden ist [13].

Das synthetisch anspruchsvollste Problem bei der Darstellung der Verbindung **4** stellt die Erzeugung der Nitren-Gruppe dar. Diese kann prinzipiell erreicht werden durch zum Beispiel:

- Photolyse oder Thermolyse von Aziden
- Photolyse oder Thermolyse von Isocyanaten
- α -Eliminierung von N-substituierten Amiden und anschließende Fragmentierung des entstehenden Isocyanats
- Oxidation von (substituierten) Aminen

Der naheliegendste Weg ist die Fragmentierung von Aziden. Diese Methode hat sich allerdings bei den hier behandelten Systemen bereits als nicht anwendbar herausgestellt [14]. Die zweite Darstellungsmethode setzt die Zugänglichkeit der betreffenden Isocyanate voraus. Die gängigen Methoden zur Synthese von Isocyanaten gehen von Säureamidderivaten aus und verlaufen ihrerseits über ein Nitren als Zwischenstufe, so daß hier wiederum das Problem der Nitrenerzeugung im Vordergrund steht. Beispiele für Isocyanat-erzeugende Reaktionen sind die Curtius-Reaktion sowie α -Eliminierungen N-substituierter Amide.

Die letzte Nitren-Darstellungsmöglichkeit betrifft die Oxidation von geeigneten Aminen. Da Ethinylamine **8** nicht beständig sind, sondern sofort in die korrespondierenden Nitrile **9** übergehen, ist für diesen Weg eine Substitution der Amin-Protonen erforderlich.

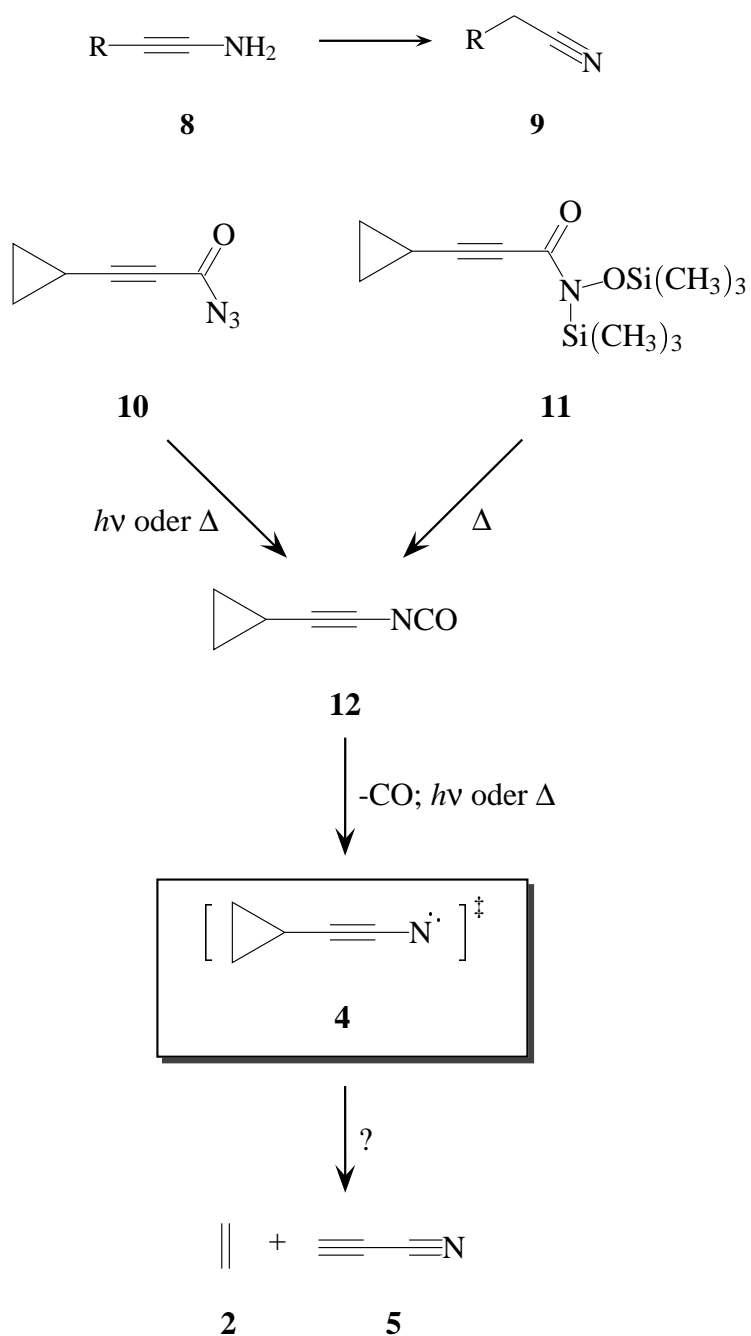


Abbildung 2.2: Synthesewege zur Darstellung der Vorstufen des Cyclopropylethynyl-nitrens.

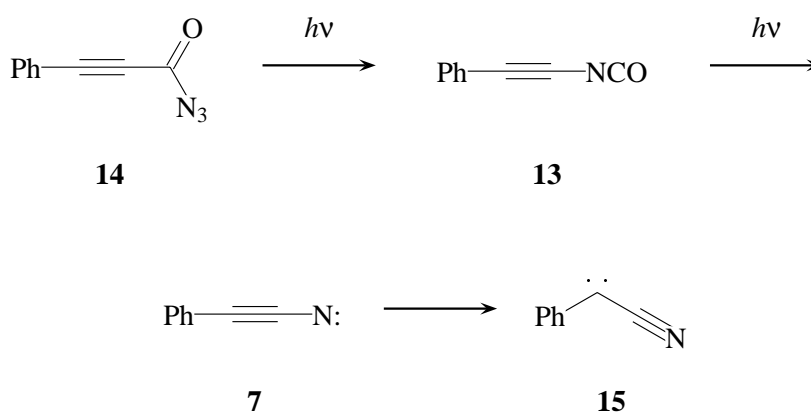
Die aus den oben diskutierten Möglichkeiten hervorgehende retrosynthetische Analyse der Verbindung **4** ist in der Abbildung 2.2 zusammengefaßt.¹ Der erste Retrosyntheseschritt führt demnach zum entsprechenden Ethynylisocyanat. Die weiteren Synthesemöglichkeiten werden im nächsten Abschnitt näher erörtert.

¹Es sind nur die für die vorliegende Arbeit relevanten Synthesewege aufgeführt.

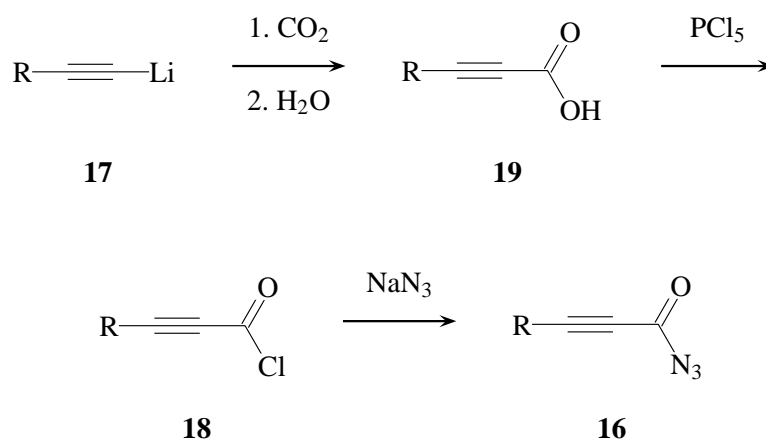
2.1.1 Synthese des Cyclopropylethynylisocyanats

Über die Darstellung von Ethynylisocyanaten ist erst selten berichtet worden [13, 15]. Diese Spezies scheinen allgemein sehr instabile Verbindungen zu sein, die im Gegensatz zu beispielsweise Ethenylisocyanaten leicht Folgereaktionen eingehen.

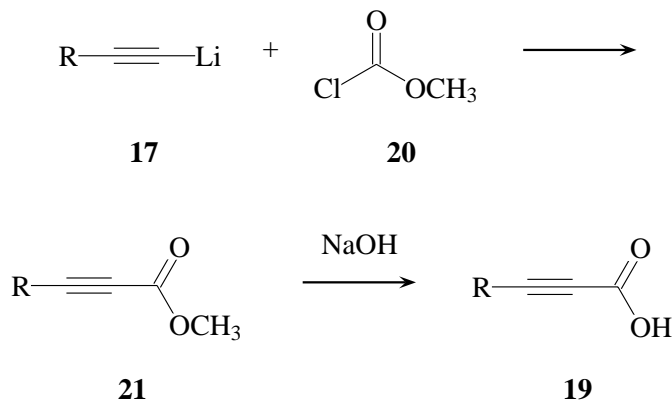
In der Literatur ist eine Untersuchung über das zu **12** analoge Phenylethynylisocyanat **13** zu finden [13]. Die Autoren vermuten, daß diese Verbindung beim photochemischen Abbau von Phenylpropiolylazid **14** intermediär entsteht. Ferner wird über Hinweise auf die Folgeprodukte Phenylethynylnitren **7** und Cyanophenylcarben **15** des Abbaus von **13** berichtet. Analog zu dieser Reaktionssequenz ist die Bildung von **4** über **12** aus **10**.



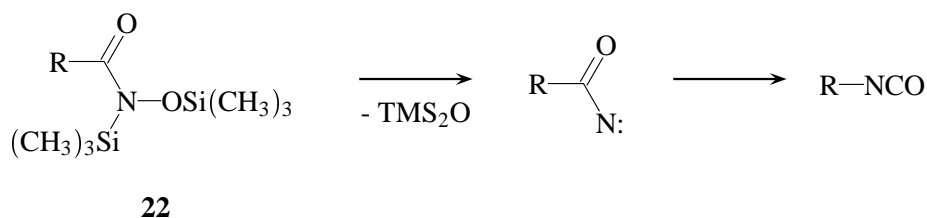
Die Synthese substituierter Propiolylazide **16** ist im allgemeinen durch Carboxylierung des entsprechenden Lithiumethynylids **17** mit Kohlendioxid, anschließende Umsetzung mit Phosphorpentachlorid zum Propiolylchlorid **18** [16, 17, 18, 19] und schließlich durch Reaktion von **18** mit Natriumazid zum Propiolylazid **16** [13, 15] möglich.



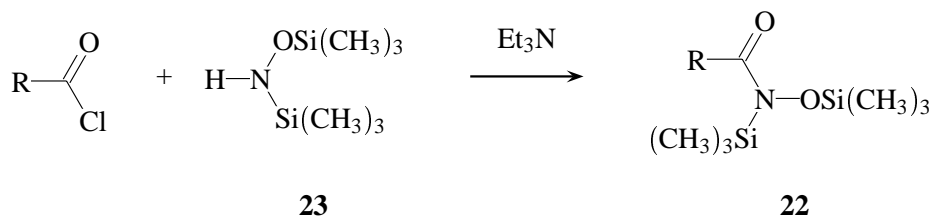
Aufgrund des geringeren apparativen Aufwandes, einfacherer Reinigung und vergleichbarer Ausbeute wurde der erste Schritt durch eine Kombination von zwei Reaktionen ersetzt. Statt der Umsetzung von **17** mit Kohlendioxid wurde **17** mit Methylchlorformiat **20** zur Reaktion gebracht, so daß zunächst der Methylester **21** entsteht [20, 21]. Dieser kann durch alkalische Hydrolyse leicht in **19** umgewandelt werden [22].



Eine weitere Vorstufe für Isocyanate stellen *N,O*-Bis(trimethylsilyl)hydroxamsäuren **22** dar [23, 24, 25]. Diese Verbindungen können durch α -Eliminierung in Acylnitrene und anschließend in Isocyanate übergehen:



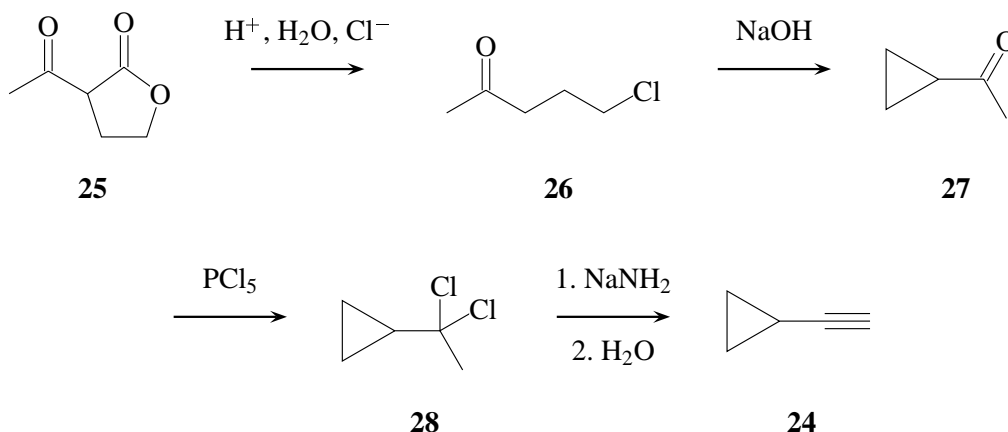
22 ist leicht aus dem korrespondierenden Säurechlorid durch Umsetzung mit *N,O*-Bis(trimethylsilyl)hydroxylamins **23** zugänglich [26]:



Zusammenfassend läßt sich feststellen, daß sich die Cyclopropylderivate **10** und **11** beide aus Cyclopropylethin **24** darstellen lassen sollten.

2.1.2 Synthese des Cyclopropylethins

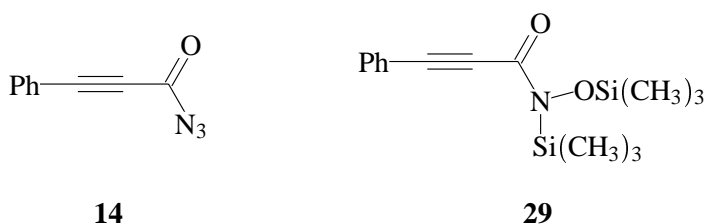
Wie oben bereits erwähnt, stellt **24** eine Schlüsselverbindung in der Synthese der Nitrenvorstufen **10** und **11** dar. Ein Zugang zu diesem Molekül ist beispielsweise in [14, 27, 28, 29, 30] beschrieben. An dieser Stelle sollen deshalb nur kurz die Reaktionsgleichungen aufgeführt werden:



2.2 Ergebnisse

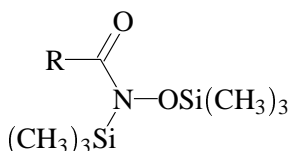
2.2.1 Synthese der Nitrenvorstufen

Die Vorstufen **10** und **11** des Cyclopropylethynylnitrens **4** ließen sich nach den im Abschnitt 2.1 beschriebenen Reaktionswegen synthetisieren. Zusätzlich wurden zu Vergleichszwecken die Phenylderivate **14** und **29** hergestellt.

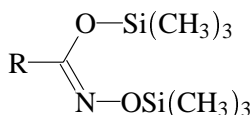


Bei den Verbindungen **11** und **29** entstand jeweils ein destillativ nicht trennbares Gemisch aus laut NMR-Spektrum mindestens zwei Substanzen. Eine GC-MS-Analyse ergab sogar ein Produktspektrum von drei Isomeren für **11** und von zwei Isomeren für **29**. Die detektierten Verbindungen entsprechen nach dem Massenspektrum jeweils derselben chemischen Zusammensetzung. Möglich ist aber auch, daß das dritte Isomer von **11** erst während des Chromatographielaufes entstanden ist.

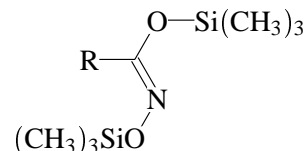
Es ist bekannt, daß bissilylierte Hydroxamsäuren meist ein Gemisch mehrerer Verbindungen darstellen [31, 32]. Dies ist damit zu erklären, daß einerseits eine der TMS-Gruppen im Molekül wandern kann und daß andererseits eine E/Z-Isomerie durch die dabei entstehende C=N-Doppelbindung auftritt. Man erhält drei mögliche Strukturen, die aller Wahrscheinlichkeit nach die in dieser Arbeit gefundenen Resultate erklären:



22



30



31

2.2.2 Vorversuche zur Pyrolyse der Nitrenvorstufen

Es war bei der Planung der Experimente bereits zu erwarten, daß die instabilen Ethynylisocyanate und vor allem die Carben- und Nitrenzwischenstufen nur durch Matrixspektroskopie nachgewiesen werden könnten. Dennoch wurden, um die aufgestellten Hypothesen zu testen und um Informationen (zum Beispiel Zersetzungstemperaturen der Vorstufen) zu erhalten, Vorversuche mit einer gekoppelten Pyrolyse-GC-MS-Methode durchgeführt (siehe Abbildung 2.3).

Tabelle 2.1: Ergebnis der Pyrolyse von 11 bei 255 °C. Die Substanzen wurden aufgrund ihres Massenspektrums durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben beziehungsweise mit Spektren aus einer Spektrendatenbank identifiziert. Da 12 bislang nicht dargestellt beziehungsweise massenspektroskopisch untersucht worden ist, ist diese Verbindung nicht zweifelsfrei identifizierbar. Die auftretenden Peaks legen aber die Summenformel C₆H₅NO nahe. Die gefundenen Verbindungen sind mit der entsprechenden Retentionszeit t_R aufgelistet (Methodenparameter siehe Tabelle 2.11 in Abschnitt 2.3.2).

t_R /min	Strukturvorschlag
1,37	Trimethylsilanol
2,60	Hexamethyldisiloxan
9,13	Cyclopropylethynylisocyanat 12 oder Isomer
18,28	Decamethylcyclopentasiloxan
25,27	Edukt 11 , Isomer 1
26,65	Edukt 11 , Isomer 2
27,47	Edukt 11 , Isomer 3

*Tabelle 2.2: Ergebnis der Pyrolyse von **10** bei 255 °C. Bezüglich der Identifizierung der Pyrolyseprodukte gelten die gleichen Anmerkungen wie für Tabelle 2.1. Die gefundenen Verbindungen sind mit der entsprechenden Retentionszeit t_R aufgelistet (Methodenparameter siehe Tabelle 2.11 in Abschnitt 2.3.2).*

t_R/min	Strukturvorschlag
1,23	Stickstoff
5,00	Pent-2-ennitril
9,62	Cyclopropylethynylisocyanat 12 oder Isomer

*Tabelle 2.3: Ergebnis der Pyrolyse von **29** bei 255 °C. Die Substanzen wurden aufgrund ihres Massenspektrums durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben beziehungsweise mit Spektren aus einer Spektrendatenbank identifiziert. Die gefundenen Verbindungen sind mit der entsprechenden Retentionszeit t_R aufgelistet (Methodenparameter siehe Tabelle 2.11 in Abschnitt 2.3.2).*

t_R/min	Strukturvorschlag
1,32	Trimethylsilanol
2,08	Hexamethyldisiloxan
18,02	Phenylacetonitril 32
33,61	Edukt 29 , Isomer 1
34,20	Edukt 29 , Isomer 2

*Tabelle 2.4: Ergebnis der Pyrolyse von **14** bei 255 °C. Die Substanzen wurden aufgrund ihres Massenspektrums durch Vergleich mit Spektren authentischer Proben beziehungsweise mit Spektren aus einer Spektrendatenbank identifiziert. Die gefundenen Verbindungen sind mit der entsprechenden Retentionszeit t_R aufgelistet (Methodenparameter siehe Tabelle 2.11 in Abschnitt 2.3.2).*

t_R/min	Strukturvorschlag
1,26	Stickstoff
18,08	Phenylacetonitril 32

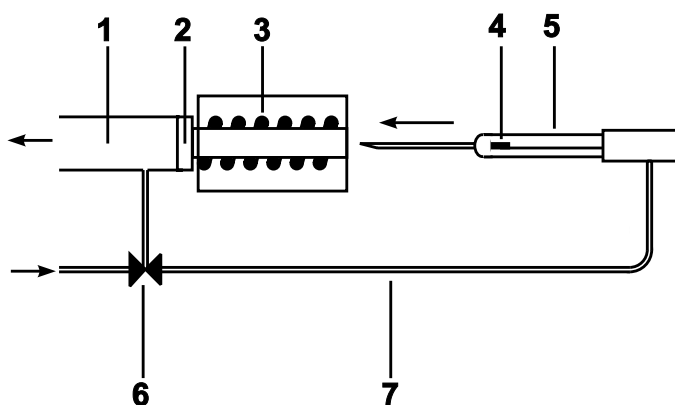


Abbildung 2.3: Schemazeichnung der verwendeten Pyrolyse-GC-MS-Apparatur. 1: GC-Injektor; 2: Septum; 3: Induktionsspule; 4: Probenträger mit Probe; 5: Pyrolysekammer; 6: Trärgasventil; 7: Trärgasschlauch

Prinzip dieses Gerätes ist, daß in einem ferromagnetischen Probenhalter (4) durch Anlegen eines äußeren Magnetfeldes mit entsprechend hoher Impulsfrequenz (3) Wirbelströme induziert werden. Diese bewirken eine extrem schnelle Aufheizung des Metallhalters und der Probe. Bei Erreichen der Curietemperatur des Metalls ist die Induzierung der Ströme nicht mehr in gleichem Ausmaß möglich, da das Metall seine ferromagnetischen Eigenschaften verliert und paramagnetisch wird. Das Material kühlt sich dann wieder ab und unterschreitet die Curietemperatur, so daß der Gesamtvorgang sich wiederholt und daraus eine genaue Regelung der Temperatur resultiert.

Durch die geringen Massen des Metalls und der Probe und des hohen Energieeintrags durch das magnetische Wechselfeld liegt die erzielbare Aufheizzeit der Probe bei etwa 0,5 s. Durch Verwendung verschiedener Legierungen können unterschiedliche Temperaturen erzielt werden.

Der Probenhalter befindet sich während der Pyrolyse unter Abschluß der Außenatmosphäre in einer sogenannten Pyrolysekammer (5), die unmittelbar an den Injektor eines Gaschromatographen (GC, 1) angeschlossen ist, so daß die entstehenden Pyrolyseprodukte direkt mit dem Heliumträrgasstrom auf die GC-Säule gegeben werden können. Durch die direkte Kopplung werden zugunsten der Empfindlichkeit des Verfahrens Verluste minimiert und Verdünnungseffekte vermieden, so daß nur sehr geringe Substanzmengen nötig sind. Die verwendbaren Mengen liegen im Bereich von wenigen Milligramm.

Eine umständliche Aufarbeitung und Trennung der Pyrolyseprodukte entfällt bei dieser Technik. Zudem sind die Ergebnisse gut reproduzierbar, es werden Strukturinformationen durch die massenspektrometrische Analyse erzeugt und nicht zuletzt ist die Methode außerordentlich schnell. Ein weiterer, im Zusammenhang mit der vorliegenden Arbeit wichtiger Vorteil ist, daß die Analyse von leicht flüchtigen Verbindungen und von Gasen kein prinzipielles Problem darstellt. Der bedeutendste Nachteil des Verfah-

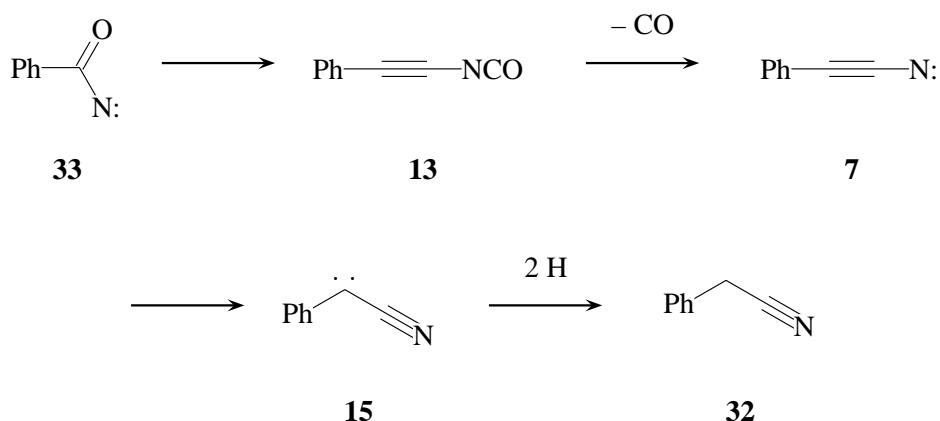
rens besteht darin, daß die Pyrolyseprodukte für kein weiteres analytisches Verfahren mehr zur Verfügung stehen.

Die erhaltenen Produktspektren bei der Pyrolyse der Verbindungen **11**, **10**, **29** und **14** sind in den Tabellen 2.1, 2.2, 2.3 und 2.4 aufgelistet. Zu erkennen ist zunächst, daß die einleitende Abbaureaktion jedesmal wie erwartet stattfand. Diese Feststellung kann aufgrund der Detektion der entsprechenden Abspaltungsprodukte getroffen werden. So wird bei der Pyrolyse der Azide Stickstoff gefunden, während die bissilylierten Hydroxamsäuren Hexamethyldisiloxan und weitere siliziumorganische Verbindungen wie Trimethylsilanol und Decamethylcyclopentasiloxan bilden.

Während die Azide nicht gaschromatographisch erfaßt werden, was wahrscheinlich sowohl deren geringer Flüchtigkeit zuzuschreiben ist als auch auf eine hohe Fragmentierungsausbeute hindeutet, tauchen **11** und **29** als unzersetzte Edukte im gemessenen Produktspektrum auf.

Die Weiterreaktion der primär gebildeten Acylnitrene ist, wie man aus den Produktspektren erkennen kann, unabhängig von ihrer Herkunft. Die Phenylderivate bilden Phenylacetonitril **32**, während bei den Cyclopropylderivaten eine Substanz mit derselben Summenformel wie **12** auftritt. Ob es sich dabei tatsächlich um **12** handelt, kann allein aus dem Massenspektrum nicht mit hinreichender Sicherheit beantwortet werden.

Die Bildung von **32** geschieht voraussichtlich durch Umlagerung von Phenylacylnitren **33** in **13**, anschließende Decarbonylierung zu **7**, das in einer formal eingeschnürten Reaktion **15** bilden kann. **15** kann nun aus der Umgebung (zum Beispiel vom Säulenmaterial) zwei Wasserstoffe abstrahieren und in **32** übergehen, das schließlich detektiert wird.



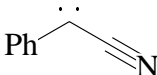
Beim Cyclopropylacylnitren bleibt diese Reaktionssequenz auf der Stufe des Isocyanats **12** stehen. Auch eine Erhöhung der Pyrolysetemperatur (bis 920 °C) führt nicht zur Detektion anderer Abbauprodukte.

2.2.3 Matrixisolationsexperimente

Um die Resultate der Pyrolyseexperimente der Verbindungen **10** und **14** experimentell abzusichern, wurden von dritter Seite² Matrixisolationsexperimente der Photolyseprodukte vorgenommen. **11** und **29** haben sich als ungeeignete Precursor erwiesen, da diese Verbindungen photochemisch praktisch stabil sind und auch thermisch erst bei sehr hohen Temperaturen (oberhalb etwa 400 bis 500 °C) in höherer Ausbeute fragmentieren.

Zur Durchführung der Experimente werden die Nitren-Vorstufen zunächst auf eine Argon-Matrix (10 K) depositioniert. Dazu werden sie bei -8 °C (**10**) beziehungsweise Raumtemperatur (**14**) verdampft und in einer Gasmischvorrichtung mit Argon verdünnt (1:1000) und anschließend direkt auf das Matrixfenster kondensiert. Die Substanzen werden dann durch Bestrahlung mit Hilfe eines Lasers zur Reaktion gebracht (Dauer der Bestrahlung und Wellenlänge des verwendeten Lichts sind den Bildunterschriften der Abbildungen 2.4, 2.5 und 2.6 zu entnehmen).

Tabelle 2.5: Gemessene ($\tilde{\nu}_g$) und auf dem Becke3LYP/6-31G-Niveau berechnete und nach [33] skalierte ($\tilde{\nu}_b$) IR-Absorptionsbanden von **15** in $[\text{cm}^{-1}]$. Intensitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: (s) = stark, (m) = mittel, (w) = schwach.*

						
15						
$\tilde{\nu}_b$	2074,8	1469,3	1428,1		761,3	660,4
$\tilde{\nu}_g$	2143,0 (s)	1494,9 (w)	1433,6 (m)	1413,7 (w)	746,3 (s)	672,7 (s)

Zur Identifizierung der Photolyseprodukte kommt zunächst die IR-Spektroskopie zum Einsatz. Die beobachtbaren Banden lassen sich mit den Ergebnissen von Frequenzrechnungen möglicher Produkte oder Spektren authentischer Substanzen vergleichen und ergeben somit einen Hinweis auf das gebildete Produktspektrum. Im vorliegenden Fall konnten auf diese Art und Weise die Isocyanate **13** und **12**, das aus **13** bei längerer Belichtung durch CO-Abspaltung hervorgehende Carben **15** und die Produkte der eingeschnürten Reaktion von **4** nachgewiesen werden. Die Tabellen 2.5, 2.6, 2.8 und 2.9 zeigen die gemessenen und berechneten Absorptionsbanden.

Die Identifizierung von Carbenen kann leicht durch Folgereaktion mit Sauerstoff abgesichert werden. Hierbei wird eine Argon-Matrix verwendet, die etwa 0,5% Sauerstoff enthält. Als Produkte entstehen das entsprechende charakteristisch gefärbte Carbonyloxid, das Dioxiran und im vorliegenden Fall Benzoylcyanid, das durch Messung einer authentischen Probe nachgewiesen werden kann. Durch Abfangexperimente mit $^{18}\text{O}_2$

²G. Bucher, C. Tönshoff, Institut für Organische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum

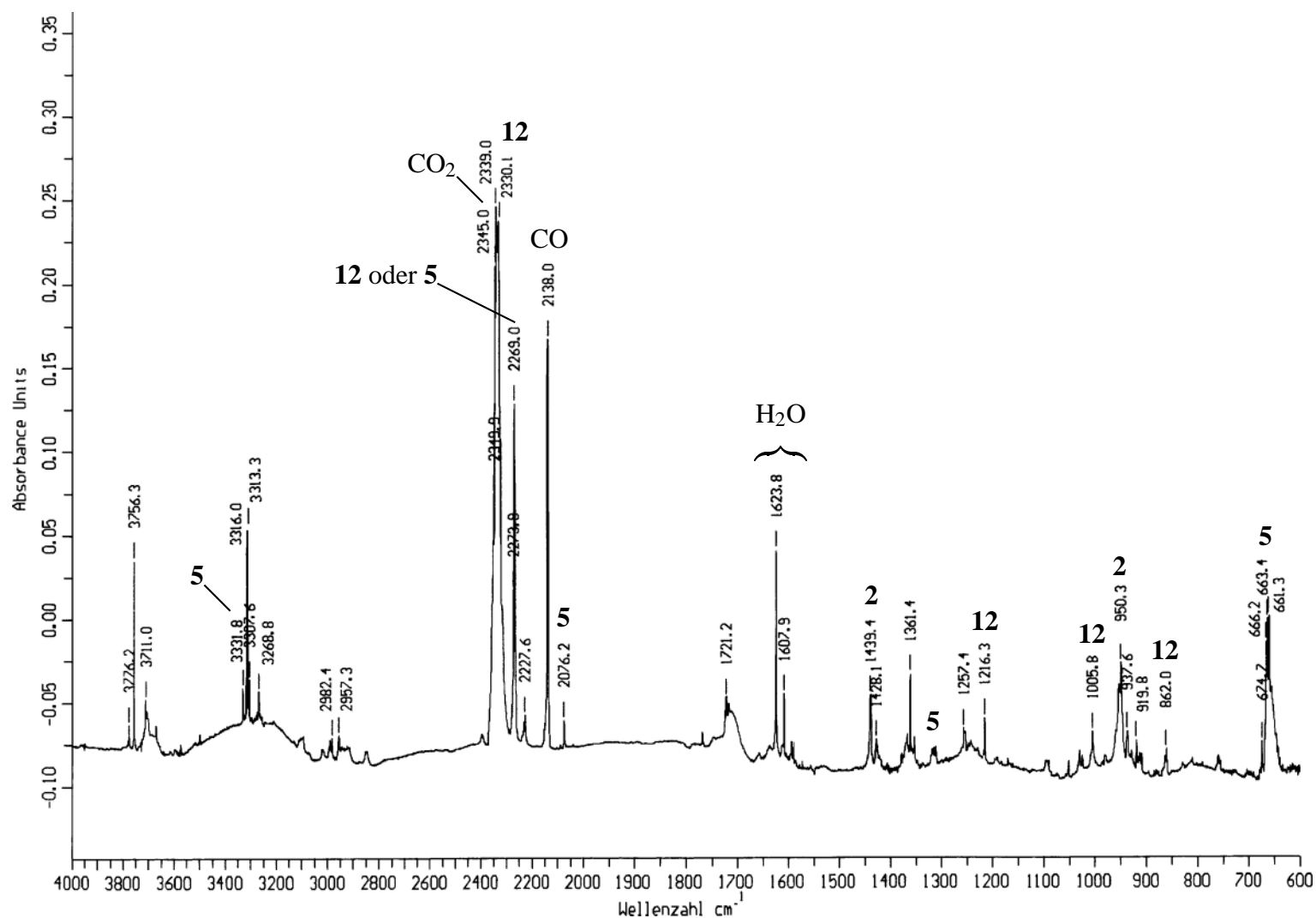


Abbildung 2.4: Infrarot-Spektrum der Photolyseprodukte von **10** in einer Argon-Matrix. **10** wurde 3,5 Stunden bei 305 nm belichtet. Die Peaks sind durch nebenstehende Nummern der entsprechenden Verbindungen zugeordnet.

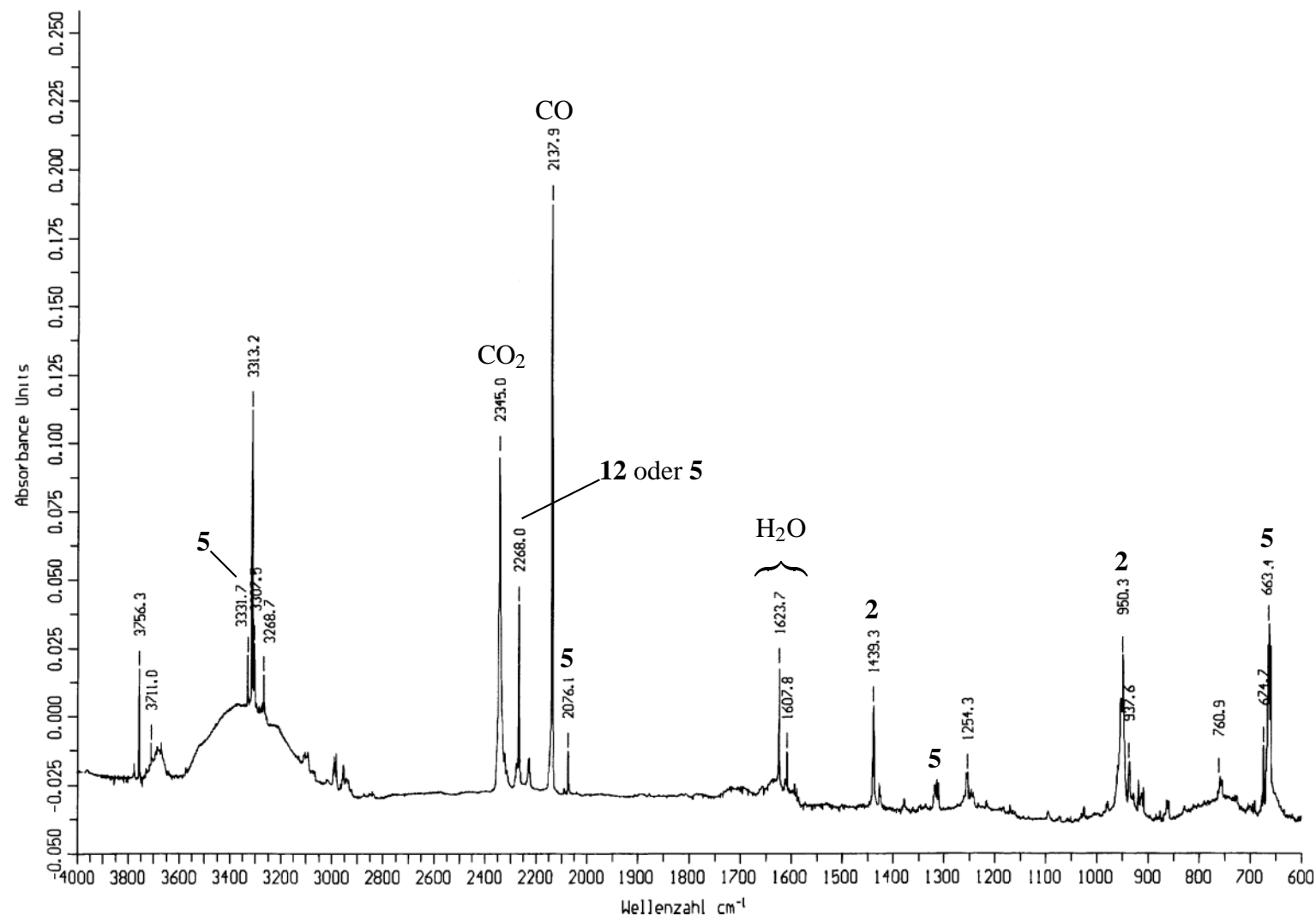


Abbildung 2.5: Infrarot-Spektrum der Photolyseprodukte von **10** in einer Argon-Matrix. **10** wurde 4 Stunden bei 280 nm belichtet. Die Peaks sind durch nebenstehende Nummern der entsprechenden Verbindungen zugeordnet.

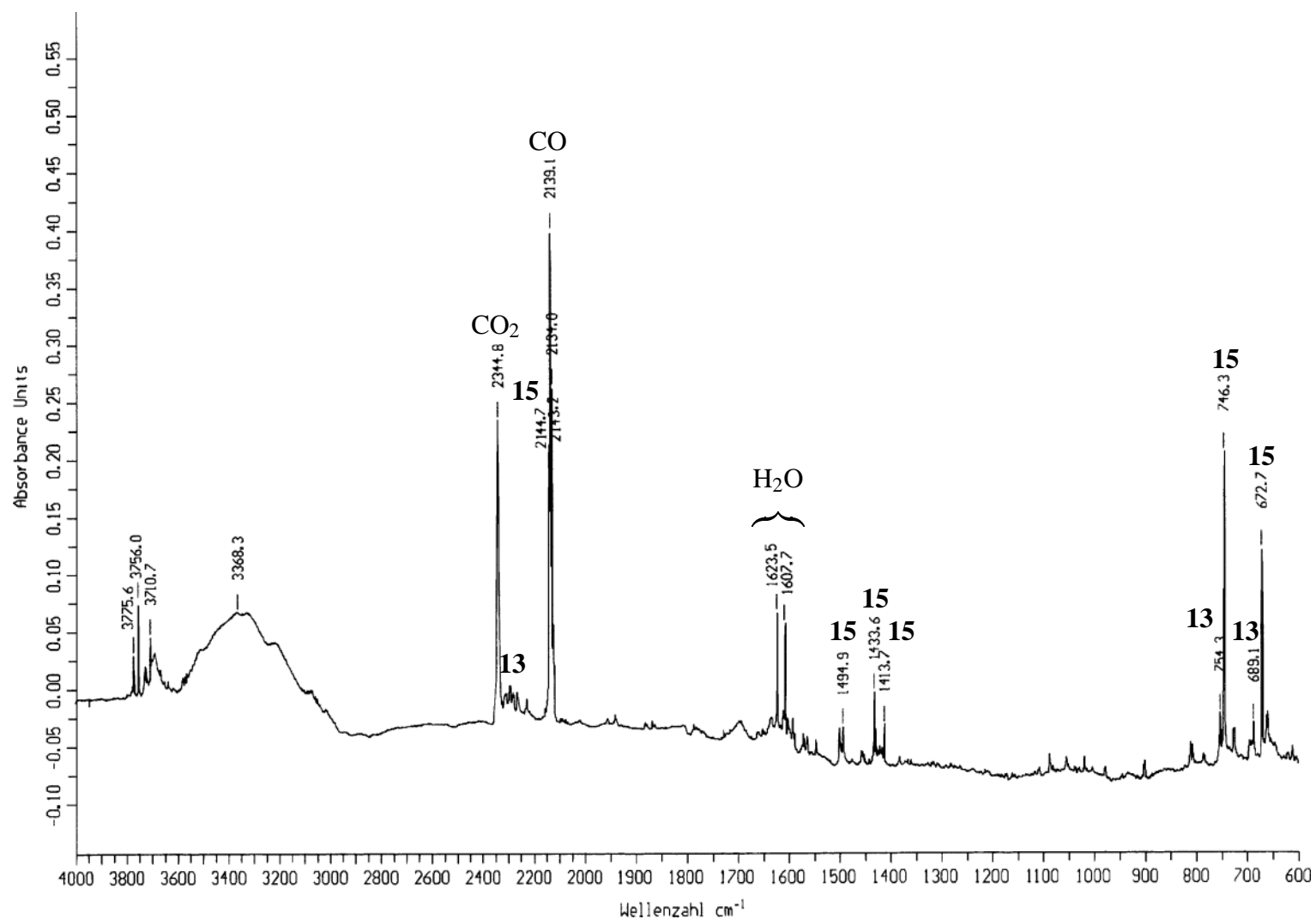


Abbildung 2.6: Infrarot-Spektrum der Photolyseprodukte von **14** in einer Argon-Matrix. **14** wurde 1,5 Stunden bei 305 nm belichtet. Die Peaks sind durch nebenstehende Nummern der entsprechenden Verbindungen zugeordnet.

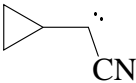
statt mit $^{16}\text{O}_2$ können die Ergebnisse aufgrund der dabei eintretenden charakteristischen Verschiebung der Schwingungsbanden weiter gestützt werden.

Tabelle 2.6: Gemessene ($\tilde{\nu}_g$) und auf dem Becke3LYP/6-31G-Niveau berechnete und nach [33] skalierte ($\tilde{\nu}_b$) IR-Absorptionsbanden von **13** in $[\text{cm}^{-1}]$. Intensitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: (s) = stark, (m) = mittel, (w) = schwach.*

$\text{Ph}-\text{C}\equiv\text{NCO}$					
13					
$\tilde{\nu}_b$	2375,6	2260,3	1475,4	746,9	679,0
$\tilde{\nu}_g$	2306,9 (s)	2269,1 (m)	1477,3 (w)	754,1 (s)	688,8 (s)

Zur Identifizierung der Isocyanate wurden ausschließlich Vergleiche mit berechneten Werten (siehe Tabellen 2.6 und 2.8) vorgenommen. Die Ethynylisocyanate sind außerdem leicht anhand der Banden bei $\approx 2270 \text{ cm}^{-1}$, die die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Gruppierung anzeigen, und anhand der für die NCO-Funktion charakteristischen Banden bei $\approx 2310 \text{ cm}^{-1}$ zu erkennen.

Tabelle 2.7: Auf dem Becke3LYP/6-31G-Niveau berechnete und nach [33] skalierte ($\tilde{\nu}_b$) IR-Absorptionsbanden von **6** in $[\text{cm}^{-1}]$. Die gemessenen IR-Spektren weisen keine dieser Verbindung zuzuordnenden Banden auf.*

								
6								
$\tilde{\nu}_b$	3056,5	2087,0	1380,9	1311,9	985,1	849,4	715,1	604,6

Die Spektren von Kohlenmonoxid [34], **5** [35] und **2** [36] sind der Literatur zu entnehmen. Die Werte sind in der Tabelle 2.9 aufgelistet.

Wie das IR-Spektrum der Fragmentierungsprodukte zeigt (siehe Abbildung 2.6), werden bei der Photolyse von **14** das Isocyanat **13**, das Carben **15** und Kohlenmonoxid detektiert. Bei **10** ist hingegen von den dazu analogen Verbindungen neben dem Kohlenmonoxid nur das Isocyanat **12** auffindbar (siehe Abbildung 2.4). Statt des Carbens **6** treten die Produkte der eingeschnürten Fragmentierung **2** und **5** auf. Weder bei **14** noch bei **10** sind Hinweise auf ein Nitren im Spektrum zu finden.

Das Spektrum in Abbildung 2.5 zeigt vollständige Umsetzung zu **2**, **5** und Kohlenmonoxid. Offensichtlich erfolgt die CO-Abspaltung aus **12** bei 280 nm leichter als bei 305 nm.

Tabelle 2.8: Gemessene ($\tilde{\nu}_g$) und auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau berechnete und nach [33] skalierte ($\tilde{\nu}_b$) IR-Absorptionsbanden von **12** in $[\text{cm}^{-1}]$. Intensitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: (s) = stark, (m) = mittel, (w) = schwach.

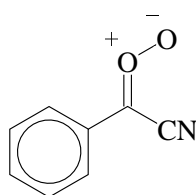
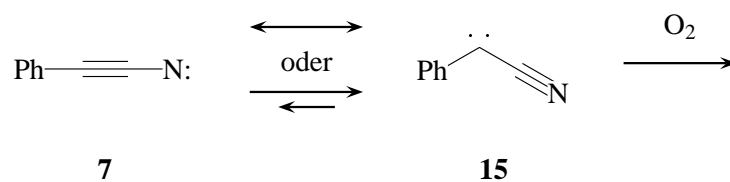
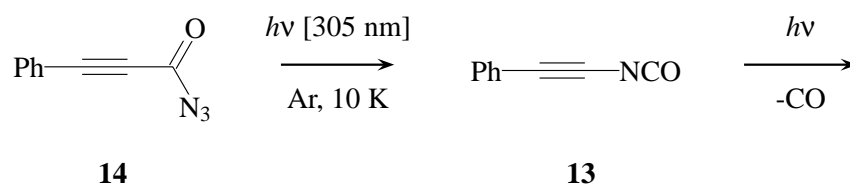
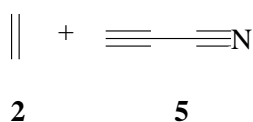
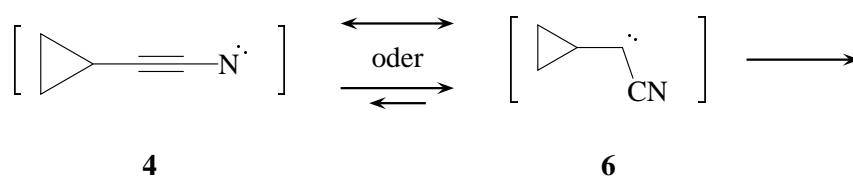
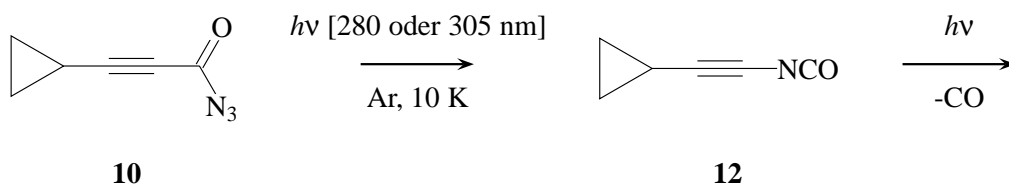
12					
$\tilde{\nu}_b$	2390,3	2271,8	1185,4	996,3	864,8
$\tilde{\nu}_g$	2329,6 (s)	2268,6 (s)	1216,2 (w)	1005,6 (w)	862,1 (w)

Tabelle 2.9: Gemessene ($\tilde{\nu}_g$) IR-Absorptionsbanden von **5**, **2** und Kohlenmonoxid in $[\text{cm}^{-1}]$. Intensitäten werden durch folgende Abkürzungen beschrieben: (s) = stark, (m) = mittel, (w) = schwach. Die Daten entstammen [35, 34, 36].

						CO	
5			2				
5 , $\tilde{\nu}_g$	3328,5 (s)	2271,0 (s)	2078,0 (m)	1314,0 (s)	719,7 (w)	663,0 (s)	
2 , $\tilde{\nu}_g$	3104,9 (m)	1443,5 (m)	1023,0 (w)	949,3 (s)	826,0 (m)		
CO, $\tilde{\nu}_g$	2140,0						

2.2.4 Zusammenfassung

Die Ergebnisse der Matrixuntersuchungen sind in den folgenden Reaktionsgleichungen zusammengefaßt:



Die Verbindungen **14** und **10** können in einer Photoreaktion Isocyanate bilden, die durch Kohlenmonoxidabspaltung weitere Folgereaktionen eingehen können. Die dabei zunächst entstehenden Nitrenspezies können nicht detektiert werden. Beim Cyclopropylderivat **10** entstehen stattdessen erwartungsgemäß in einer spontanen eingeschnürten Fragmentierung **2** und **5**.

Im Falle der Verbindung **7** können drei mögliche Gründe angeführt werden, warum diese Substanz nicht nachgewiesen werden kann:

- **7** wandelt sich spontan in einer eingeschnürten Reaktion in das korrespondierende Carben **15** um.
- **7** steht mit **15** im Gleichgewicht. In diesem Fall wäre das Gleichgewicht weit auf die Seite des Carbens verschoben, so daß die Nitren-Konzentrationen immer sehr klein bliebe.
- Bei dem beobachteten Teilchen handelt es sich nicht um **7** sondern um ein mesomeriestabilisiertes System mit **7** und **15** als Grenzstrukturen.

2.3 Experimenteller Teil

2.3.1 Analytik

NMR-Spektroskopie

Bruker	AC 200-F	¹ H-NMR	200 MHz	¹³ C-NMR	50,3 MHz
	AC 400	¹ H-NMR	400 MHz	¹³ C-NMR	100,6 MHz

Die chemischen Verschiebungen beziehen sich bei den ¹H-NMR-Spektren auf TMS, bei den ¹³C-NMR-Spektren auf das verwendete deuterierte Lösungsmittel als internen Standard. Die chemischen Verschiebungen δ sind in ppm, die Kopplungskonstanten in Hz angegeben. Für die Signalmultiplizitäten werden folgende Abkürzungen verwendet:

s	Singulett	q	Quartett
d	Dublett	dd	Dublett eines Dubletts
t	Triplett	m	Multiplett

Für die Signalzuordnung wurden DEPT-Experimente herangezogen. Die Kennzeichnung der Signale im Spektrum erfolgt durch fettgedruckte Atomsymbole mit Angabe der chemischen Umgebung.

IR-Spektroskopie Nicolet *FT-IR-Spektrometer 320*

Flüssigkeiten wurden als Film zwischen NaCl-Platten vermessen, Feststoffe als KBr-Preßling. Die Intensitäten der Absorptionsbanden werden durch folgende Abkürzungen beschrieben:

(ss)	sehr stark	(w)	schwach
(s)	stark	(b)	breit
(m)	mittel	(sh)	Schulter

Massenspektroskopie Finnigan *MAT 8430*

Als Ionisationsmethode kam EI (70 eV) zur Anwendung. Die relativen Intensitäten sind in Prozent bezogen auf den Basispeak (100%) aufgeführt.

Schmelzpunktbestimmung Die Schmelzpunkte wurden in der offenen Kapillare mit dem Gerät *Mel-Temp II* der Firma Laboratory Devices bestimmt und sind unkorrigiert angegeben.

2.3.2 Allgemeine Arbeitsmethoden

Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach den üblichen Methoden gereinigt und getrocknet [37]. Ist eine Verwendung von absoluten Lösungsmitteln in den Vorschriften erwähnt, so wurden die Reaktionen unter Inertgasatmosphäre (Stickstoff) durchgeführt. Die verwendeten Ausgangskemikalien wurden von den Firmen Acros-Chimica, Aldrich, Fluka und Merck bezogen.

Für die Dünnschichtchromatographie wurden DC-Aluminiumplatten Kieselgel 60 F₂₅₄ der Firma Merck verwendet. Zur Detektion wurde die UV-Aktivität bei 254 nm herangezogen.

Die chromatographische Reinigung erfolgte durch Flash-Säulenchromatographie [38] mit Glassäulen der Firm Aldrich. Als stationäre Phase wurde Kieselgel 60 (Korngröße: 0,040 bis 0,063 μm) der Firma Merck eingesetzt.

Die Pyrolyse-GC-MS-Experimente wurden mit einer Curiepunkt-Pyrolyseapparatur vorgenommen (die Geräteparameter sind in Tabelle 2.10 aufgeführt).

Die Methodenparameter für das GC-MS-System zeigt Tabelle 2.11. Für die Pyrolyse wurden etwa 1 bis 3 mg der jeweiligen Substanz verwendet.

Tabelle 2.10: Geräteparameter des Curiepunktpyrolysatorsystems.

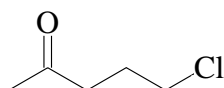
Gerät	Typ, Hersteller
Pyrolysator	Curie-Punkt-Pyrolyse-Apparatur Modell 0316M, Fischer Labor- und Verfahrenstechnik, Meckenheim
Gaschromatograph	HP 5890 Series II, Hewlett-Packard Company, Palo Alto
Trennkapillare	HP-5, 30m, Hewlett-Packard Company, Palo Alto
Detektor	Massenselektiver Detektor, HP 5989A, Hewlett-Packard Company, Palo Alto

Tabelle 2.11: Methodenparameter der Curiepunkt-Pyrolyse.

Pyrolysedauer	6 s
Pyrolysetemperatur	255 °C
Trärgas	Helium
Fluß	1 ml/min
Injektortemperatur	250 °C isotherm
Temperaturprogramm	40 °C, 6 min isotherm 5 °C/min auf 200 °C 7 min isotherm
GC-MS-transfer-line	280 °C
Ionisierung	Elektronenstoß, 70 eV
untersucher	5 bis 550 amu
Massenbereich	

2.3.3 Versuchsvorschriften

2.3.3.1 Darstellung von 1-Chlorpentan-4-on [39]



26

In einer Destillationsapparatur werden 226 ml konz. Salzsäure und 264 ml Wasser mit 192,2 g (1,5 mol) α -Acetyl- γ -butyrolacton **25** versetzt. Dabei ist Kohlendioxid-Entwicklung zu beobachten. Es wird nun langsam auf 100 °C erhitzt. Währenddessen wird weiter Kohlendioxid freigesetzt und die Farbe der Reaktionslösung verändert sich von gelb über rot nach dunkelbraun. Nach Abklingen der Gasentwicklung wird durch

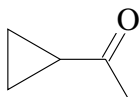
Temperaturerhöhung um 20 bis 30 K eine zügige Destillation eingeleitet.

Nachdem etwa 440 ml Flüssigkeit abdestilliert worden sind, werden 230 ml Wasser zugegeben und nochmals etwa 150 ml Destillat gesammelt.

Die organische Phase des Destillats wird abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit je 100 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Anschließend wird am Rotationsverdampfer das Lösungsmittel abgezogen. Die Rohausbeute beträgt 150,0 g (83%). Die Reinheit des Produkts ist ausreichend, um es ohne weitere Aufreinigung weiter zu **27** umzusetzen.

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃): δ = 2,00 ppm (t, 2 H, CH₂CH₂Cl) ; 2,13 ppm (s, 3 H, COCH₃) ; 2,60 ppm (t, 2 H, COCH₂) ; 3,55 ppm (t, 2 H, CH₂Cl)

2.3.3.2 Darstellung von Cyclopropylmethylketon [40]



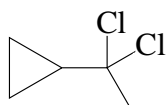
27

75,8 g (1,90 mol) Natriumhydroxid werden in 75 ml Wasser vorgelegt. Innerhalb von drei bis vier Minuten werden anschließend unter intensivem Rühren 150,0 g (1,2 mol) rohes **26** zugetropft. Das Reaktionsgemisch fängt durch die freiwerdende Wärme an zu kochen. Nun wird zunächst für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt, anschließend werden 110 ml Wasser zugesetzt und es wird weiter für eine Stunde refluxiert.

27 kann durch Destillation zusammen mit dem Wasser abgetrennt werden. Die wäßrige Phase des Destillats wird anschließend mit Kaliumcarbonat gesättigt und nach Abtrennen der organischen Phase zweimal mit 60 ml Diethylether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und durch Destillation über eine 30 cm-Füllkörper-Kolonnen gereinigt (Kp. 110–112 °C). Das farblose Produkt kann in einer Ausbeute von 88,9 g (84%) erhalten werden.

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃): δ = 0,95 ppm (m, 4 H, CH₂–CH₂) ; 1,95 ppm (m, 1 H, COC–H) ; 2,24 ppm (s, 3 H, COCH₃)

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz; CDCl₃): δ = 10,4 ppm (CH₂–CH₂) ; 21,3 ppm (C–CO) ; 29,9 ppm (CO–CH₃) ; 207,5 ppm (C=O)

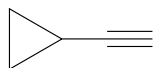
2.3.3.3 Darstellung von 1,1-Dichlor-1-cyclopropylethan [27]**28**

Zu einer Suspension von 98,7 g (474 mmol) Phosphorpentachlorid in 330 ml absolutem Tetrachlormethan werden innerhalb von zwei Stunden bei -5 bis -10 °C 35,3 g (420 mmol) **27** zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird weitere 5 Stunden bei 0 bis 5 °C gerührt und anschließend vorsichtig auf eine Lösung von 262,6 g (1,9 mol) Kaliumcarbonat in 1000 ml Eiswasser gegossen. Durch kräftiges Rühren wird das in der organischen Phase befindliche Phosphorylchlorid hydrolysiert. Der Verlauf der Neutralisierung kann anhand der Gasentwicklung verfolgt werden.

Nach Abtrennung der organischen Phase wird die wäßrige Phase dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Lösungen werden anschließend über Magnesiumsulfat getrocknet. Zur Vermeidung einer säurekatalysierten Ringöffnung wird der Substanz bei allen folgenden Arbeitsschritten jeweils eine geringe Menge festes Natriumhydrogencarbonat zugesetzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wird über eine 30 cm-Füllkörperkolonne destilliert. **28** siedet bei 52–53 °C (63 mbar) und wird in einer Ausbeute von 25,68 g (44%) erhalten. Es ist weitgehend frei von verunreinigendem Phosphorylchlorid, was für die anschließende Reaktion wichtig ist.

^1H -NMR (200 MHz; CDCl_3): δ = 0,80 ppm (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2$) ; 1,65 ppm (m, 1 H, $\text{CCl}_2\text{C--H}$) ; 2,16 ppm (s, 3 H, CCl_2CH_3)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (50 MHz; CDCl_3): δ = 5,0 ppm ($\text{CH}_2\text{--CH}_2$) ; 27,8 ppm ($\text{CCl}_2\text{--CH}_3$) ; 37,3 ppm (C--CCl_2) ; 91,9 ppm (CCl_2)

2.3.3.4 Darstellung von Cyclopropylacetylen [29]**24**

In etwa 650 ml flüssigem Ammoniak wird bei -40 bis -50 °C durch Zugabe von 19,8 g (860 mmol) Natrium in kleinen Stücken und einer Spatelspitze Eisen(III)nitrat Natriumamid präpariert. Die zunächst schwarzblaue Lösung entfärbt sich nach etwa 3 Stunden und zeigt somit das Ende der Reaktion an. Nun werden innerhalb von einer Stunde 29,9 g (215 mmol) **28** in 40 ml Diethylether zugetropft. Nachdem die so entstandene

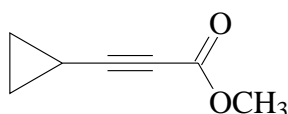
Lösung 30 min gerührt worden ist, wird die Kühlung entfernt, so daß der Ammoniak über Nacht abdampfen kann. Letzte Lösungsmittelreste können dann durch Anwärmen auf 50 °C und Überleiten eines trockenen Stickstoffstromes entfernt werden.

Nach Kühlung auf 0 °C werden zunächst 65 ml Decan und schließlich unter gutem Rühren 210 ml Eiswasser zugegeben. Feste Bestandteile werden abfiltriert und verworfen. Die wäßrige Phase wird abgetrennt und mit Decan extrahiert. Nach Trocknen der vereinigten organischen Lösungen über Magnesiumsulfat können 6,88 g (48%) **24** durch Destillation bei 52–54 °C gewonnen werden. Die Destillation ist beendet, wenn das Decan zu sieden beginnt.

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃): δ = 0,75 ppm (m, 4 H, CH₂–CH₂) ; 1,23 ppm (m, 1 H, C≡C–C–H) ; 1,75 ppm (s, 1 H, C≡C–H)

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz; CDCl₃): δ = -0,9 ppm (C≡C–CH) ; 8,0 ppm (CH₂–CH₂) ; 63,3 ppm (C≡C–H) ; 87,5 ppm (C≡C–H)

2.3.3.5 Darstellung von Methylcyclopropylpropiolat

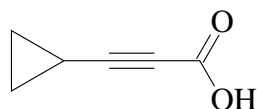


34

In Analogie zu der Vorschrift in [21] werden 1,47 g (22,3 mmol) **24** in 40 ml trockenem THF gelöst und auf -80 °C abgekühlt. Anschließend werden 13,9 ml einer 1,6 M *n*-Butyllithium-Lösung in *n*-Hexan zugetropft. Nachdem eine Stunde unter Beibehaltung der Temperatur gerührt worden ist, werden 5,27 g Methylchlorformiat zugegeben. Über Nacht läßt man das Reaktionsgemisch langsam auftauen, wobei Lithiumchlorid als weißer Feststoff an der Kolbenwand ausfällt. Weiteres Lithiumchlorid wird durch Zugabe von Diethylether gefällt. Das Produkt kann durch Destillation (88 °C, 23 mbar) in einer Ausbeute von 2,26 g (82%) gewonnen werden.

¹H-NMR (200 MHz; CDCl₃): δ = 0,88–1,00 ppm (m, 4 H, CH₂–CH₂) ; 1,32–1,48 ppm (m, 1 H, C–H) ; 3,74 ppm (s, 3 H, O–CH₃)

¹³C{¹H}-NMR (50 MHz; CDCl₃): δ = -0,8 ppm (CH) ; 9,1 ppm (CH₂–CH₂) ; 52,3 ppm (O–CH₃) ; 68,1 ppm (C≡C–CO) ; 93,4 ppm (C≡C–CO) ; 154,1 ppm (C=O)

2.3.3.6 Darstellung von Cyclopropylpropioisäure [22]**35**

11,9 g (95,9 mmol) **34** werden in 790 ml Ethanol vorgelegt. Innerhalb von etwa 45 min wird dann eine Lösung von 4,27 g (106,4 mmol) Natriumhydroxid in 450 ml Wasser zugetropft. Nachdem das Reaktionsgemisch weitere 90 min gerührt worden ist, werden 630 ml Wasser zugegeben.

Zur Aufarbeitung wird die Lösung zunächst zweimal mit je 300 ml Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird verworfen, während die wäßrige Phase mit 50 ml 37%iger Salzsäure versetzt und unmittelbar danach möglichst zügig viermal mit je 300 ml Dichlormethan extrahiert wird. Danach werden die vereinigten Extrakte über Natriumsulfat getrocknet und anschließend eingeeengt. Das zurückbleibende Produkt wird im Hochvakuum getrocknet und kann ohne weitere Aufreinigung weiterverarbeitet werden.

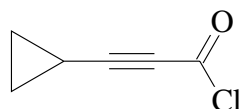
Es werden 9,10 g (86%) **35** mit einem Schmelzpunkt von 55 °C erhalten.

MS: $m/z = 110$ (M^{+} , 100%); 93 ($[M-OH]^{+}$, 40%); 92 (18%); 82 (21%); 81 (22%); 66 ($[M-CO_2]^{+}$, 62%); 65 ($[M-COOH]^{+}$, 84%); 63 (20%); 53 (36%)

IR (KBr-Preßling): $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$ (O–H, br); 2350 cm^{-1} (w); 2225 cm^{-1} ($C\equiv C$, s); 1685 cm^{-1} ($C\equiv C-C=O$, s); 1413 cm^{-1} (m); 1285 cm^{-1} (m); 1186 cm^{-1} (m); 1135 cm^{-1} (w); 1000 cm^{-1} (C–H, Dreiring, w); 863 cm^{-1} (C–H, Dreiring, m); 752 cm^{-1} (w); 605 cm^{-1} (w)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; CDCl_3): $\delta = 0,88\text{--}1,08\text{ ppm}$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2$); $1,31\text{--}1,51\text{ ppm}$ (m, 1 H, C–H); $11,55\text{ ppm}$ (s, 3 H, COOH)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz; CDCl_3): $\delta = -0,5\text{ ppm}$ (CH); $9,5\text{ ppm}$ ($\text{CH}_2\text{--CH}_2$); $68,0\text{ ppm}$ ($C\equiv C\text{--CO}$); $96,7\text{ ppm}$ ($C\equiv C\text{--CO}$); $158,6\text{ ppm}$ (C=O)

2.3.3.7 Darstellung von Cyclopropylpropioylchlorid [16]**36**

Unter Wasser- und Sauerstoffausschluß werden 3,30 g (30,0 mmol) **35** in 95 ml trockenem Tetrachlormethan vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden anschließend portionsweise 6,25 g (30,0 mmol) Phosphorpentachlorid zugegeben.

Im Anschluß wird noch einige Minuten gerührt, bis sowohl die Gasentwicklung beendet als auch das Phosphorpentachlorid vollständig verbraucht ist. Das Produkt kann durch Vakuum-Destillation (Siedepunkt 56,5 °C/9,2 mbar) in einer Ausbeute von 2,92 g (76%) erhalten werden. Da **36** thermisch nicht sehr stabil ist, sollte dabei eine Temperatur von etwa 70 °C nicht überschritten werden.

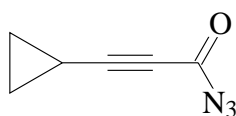
MS: $m/z = 129$ ($[M+H]^+$, 17%) ; 128 (M^+ , 3%) ; 102 (8%) ; 100 (20%) ; 93 ($[M-Cl]^+$, 100%) ; 89 (10%) ; 76 ($[M-COCl]^+$, 84%)

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$ (CH-Valenz, w) ; 2261 cm^{-1} (w) ; 2222 cm^{-1} (s) ; 2202 cm^{-1} ($C\equiv C$, s) ; 1744 cm^{-1} ($C\equiv C-COCl$, s) ; 1454 cm^{-1} (w) ; 1429 cm^{-1} (w) ; 1356 cm^{-1} (w) ; 1211 cm^{-1} (m) ; 1166 cm^{-1} (m) ; 1052 cm^{-1} (C-H, Dreiring, m) ; 880 cm^{-1} (C-H, Dreiring, s) ; 804 cm^{-1} (m) ; 758 cm^{-1} (m) ; 648 cm^{-1} (m)

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): $\delta = 1,02\text{--}1,16$ ppm (m, 4 H, CH_2-CH_2) ; 1,51 ppm (tt, $J = 8,3$ Hz und 5,0 Hz, 1 H, C-H)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz; $CDCl_3$): $\delta = 0,0$ ppm (CH) ; 10,7 ppm (CH_2-CH_2) ; 72,7 ppm ($C\equiv C-CO$) ; 103,5 ppm ($C\equiv C-CO$) ; 148,7 ppm (C=O)

2.3.3.8 Darstellung von Cyclopropylpropiolylazid [13]



10

In einem Gemisch von 10 ml trockenem Diethylether und 10 ml trockenem Acetonitril werden 0,52 g (8,0 mmol) Natriumazid suspendiert. Der Ansatz wird anschließend auf -10 °C abgekühlt. Danach werden 0,77 g (6,0 mmol) **36** in 2 ml absolutem Acetonitril gelöst und innerhalb von etwa 30 min zugetropft. Nachdem zwei Stunden bei konstanter Temperatur gerührt worden ist, wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere drei Stunden gerührt.

Zur Aufarbeitung werden 20 ml Diethylether zugegeben und diese verdünnte Lösung zunächst mit Wasser, dann mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und anschließend

wieder mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und im Vakuum bei etwa 35 °C eingengt.

Die Substanz kann durch Vakuum-Destillation bei 50 °C ($4,6 \cdot 10^{-2}$ mbar) in 65% iger Ausbeute (0,53 g) gewonnen werden. **10** beginnt sich ab einer Temperatur von ca. 80 °C zu zersetzen, was durch Gasentwicklung angezeigt wird. Ab 100 °C beobachtet man eine schlagartige Zersetzung.

MS: $m/z = 135$ (M^+ , 14%) ; 107 ($[M-N_2]^+$, 3%) ; 93 ($[M-N_3]^+$, 100%) ; 65 ($[M-CON_3]^+$, 28%) ; 63 (5%) ; 53 (9%) ; 52 (8%) ; 51 (10%)

HR-MS: berechnet für $C_6H_5N_3O$: 135,0433; gefunden: $135,0432 \pm 0,0003$

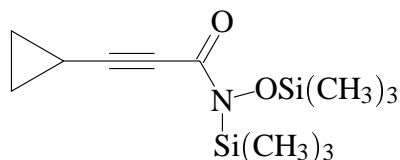
IR (Film): $\tilde{\nu} = 3020\text{ cm}^{-1}$ (CH-Valenz, w) ; 2305 cm^{-1} (w) ; 2228 cm^{-1} ($C\equiv C$, s) ; 2145 cm^{-1} ($-N_3$, s) ; 1676 cm^{-1} ($C\equiv C-C=O$, s) ; 1455 cm^{-1} (w) ; 1429 cm^{-1} (w) ; 1359 cm^{-1} (m) ; 1235 cm^{-1} (s) ; 1178 cm^{-1} (s) ; 1125 cm^{-1} (m) ; 1084 cm^{-1} (m) ; 1035 cm^{-1} (C-H, Dreiring, w) ; 945 cm^{-1} (s) ; 882 cm^{-1} (C-H, Dreiring, m) ; 813 cm^{-1} (w) ; 713 cm^{-1} (m)

$^1\text{H-NMR}$ (200 MHz; CDCl_3): $\delta = 0,90\text{--}1,08\text{ ppm}$ (m, 4 H, $\text{CH}_2\text{--CH}_2$) ; $1,35\text{--}1,51\text{ ppm}$ (m, 1 H, C-H)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$ (50 MHz; CDCl_3): $\delta = -0,3\text{ ppm}$ (CH) ; $9,8\text{ ppm}$ ($\text{CH}_2\text{--CH}_2$) ; $70,0\text{ ppm}$ ($C\equiv C\text{--CO}$) ; $99,6\text{ ppm}$ ($C\equiv C\text{--CO}$) ; $158,0\text{ ppm}$ (C=O)

Aufgrund der geringen thermischen Stabilität von **10** und der damit verbundenen Detonationsgefahr wurde keine Elementaranalyse durchgeführt.

2.3.3.9 Darstellung von *N,O*-Bis(trimethylsilyl)cyclopropylpropinhydroxamsäure [26]



11

1,93 g (10,9 mmol) **23** werden zusammen mit 3,6 g (36 mmol) getrocknetem Triethylamin in 25 ml Pentan gelöst und vorgelegt. 1,40 g (10,9 mmol) **36** werden ebenfalls in 25 ml Pentan gelöst und langsam zutropft. Die Mischung wird dann für eine

Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Während dieser Zeit bildet sich Triethylammoniumchlorid als weißer Feststoff, das anschließend über eine Fritte abfiltriert wird. Die organische Phase wird eingengt und destilliert, wobei das Produkt bei einer Temperatur von 63 °C ($1,1 \cdot 10^{-2}$ mbar) übergeht. Die Ausbeute beträgt 1,68 g (57%).

MS: Isomer 1 $m/z = 269$ (M^{+} , 4%) ; 254 ($[M-CH_3]^+$, 10%) ; 147 (100%) ; 133 (9%) ; 75 (11%) ; 73 ($[Si(CH_3)_3]^+$, 48%) ; 59 (9%) ; 45 (17%)

MS: Isomer 2 $m/z = 269$ (M^{+} , 4%) ; 254 ($[M-CH_3]^+$, 7%) ; 147 (100%) ; 133 (11%) ; 75 (8%) ; 73 ($[Si(CH_3)_3]^+$, 42%) ; 59 (6%) ; 45 (12%)

MS: Isomer 3 $m/z = 269$ (M^{+} , 10%) ; 254 ($[M-CH_3]^+$, 28%) ; 147 (18%) ; 133 (7%) ; 111 (8%) ; 83 (12%) ; 75 (9%) ; 73 ($[Si(CH_3)_3]^+$, 100%) ; 59 (10%) ; 45 (16%)

HR-MS: berechnet für $C_{12}H_{23}NO_2Si_2$: 269,1267; gefunden: $269,1260 \pm 0,0005$

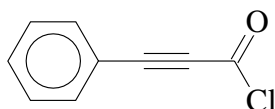
IR (Film): $\tilde{\nu} = 3016\text{ cm}^{-1}$ (CH-Valenz, w) ; 2962 cm^{-1} (CH-Valenz, m) ; 2903 cm^{-1} (CH-Valenz, w) ; 2236 cm^{-1} ($C \equiv C$, s) ; 1585 cm^{-1} ($C \equiv C-C=O$, s) ; 1371 cm^{-1} (s) ; 1317 cm^{-1} (s) ; 1253 cm^{-1} (s) ; 1188 cm^{-1} (m) ; 1140 cm^{-1} (m) ; 1027 cm^{-1} (s) ; 967 cm^{-1} (s) ; 933 cm^{-1} (s) ; 917 cm^{-1} (m) ; 845 cm^{-1} (s) ; 757 cm^{-1} (m)

1H -NMR (400 MHz; $CDCl_3$): $\delta = 0,14, 0,16$ und $0,21$ ppm (s, 18 H, N/O- $Si(CH_3)_3$) ; $0,75-0,86$ ppm (m, 4 H, CH_2-CH_2) ; $1,27-1,43$ ppm (m, 1 H, C-H)

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz; $CDCl_3$): $\delta = -0,86, -0,78, -0,05$ und $1,00$ ppm (N/O- $Si(CH_3)_3$) ; $-0,28$ und $0,04$ ppm (CH) ; $7,4, 8,3$ und $9,0$ ppm (CH_2-CH_2) ; $65,1$ und $68,8$ ppm ($C \equiv C-CO$) ; $91,8$ und $101,1$ ppm ($C \equiv C-CO$) ; $142,0$ und $147,9$ ppm (C=O)

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

2.3.3.10 Darstellung von Phenylpropioisäurechlorid [16]



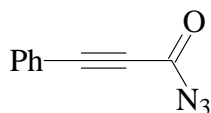
1,24 g (8,50 mmol) Phenylpropionsäure werden in 50 ml trockenem Tetrachlormethan vorgelegt. Unter ständigem Rühren werden anschließend portionsweise 1,76 g (8,50 mmol) Phosphorpentachlorid zugegeben.

Im Anschluß wird noch einige Minuten gerührt, bis sowohl die Gasentwicklung beendet als auch das Phosphorpentachlorid vollständig verbraucht ist. Das Produkt wird durch Vakuum-Destillation in einer Ausbeute von 1,34 g (96%) erhalten (Kp. 81 °C/13 mbar).

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 7,40–7,64 ppm (m, 5 H, **Ph**–)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz; CDCl_3): δ = 84,0 ppm ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$) ; 94,1 ppm ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$) ; 118,0 ppm (ipso-**Ph**–) ; 128,9 ppm (meta-**Ph**–) ; 132,2 ppm (para-**Ph**–) ; 133,6 ppm (ortho-**Ph**–) ; 149,5 ppm ($\text{C}=\text{O}$)

2.3.3.11 Darstellung von Phenylpropiolylazid [13]



14

1,87 g (28,7 mmol) Natriumazid werden in einem Gemisch von 35 ml trockenem Diethylether und 35 ml trockenem Acetonitril suspendiert und auf -10 °C abgekühlt. Unter Beibehaltung der Temperatur werden zunächst 3,54 g (21,5 mmol) **37** in 7 ml absolutem Acetonitril zugetropft. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für zwei Stunden gerührt. Danach läßt man die Temperatur auf Raumtemperatur ansteigen und rührt für weitere drei Stunden.

Durch Zugabe von 70 ml Diethylether werden gelöste anorganische Salze gefällt, die anschließend durch Waschen mit Wasser, Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser entfernt werden. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet.

Im Vakuum bei etwa 35 °C wird das Lösungsmittel entfernt. Anschließend wird der verbleibende Feststoff an Kieselgel chromatographiert. Als mobile Phase dient ein 1:1-Gemisch von Diethylether und Petrolether.

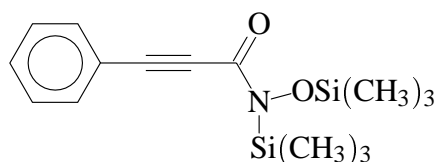
Die Ausbeute an reinem **14** beträgt 2,94 g (80%). Die gelbliche Substanz hat einen Schmelzpunkt von 51–52 °C und siedet bei 65 °C ($1,5 \cdot 10^{-2}$ mbar), wobei das zunächst weiße Destillat nach kurzer Zeit eine gelbliche Farbe annimmt. Zersetzung von **14** wird ab etwa 80 °C durch Gasentwicklung angezeigt. Ab 100 °C erfolgt die Zersetzung schlagartig.

IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 2927 cm^{-1} (CH-Valenz, w) ; 2854 cm^{-1} (w) ; 2222 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$, s) ; 2160 cm^{-1} (m) ; 2137 cm^{-1} ($-\text{N}_3$, m) ; 1668 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$, s) ; 1488 cm^{-1} (w) ; 1444 cm^{-1} (w) ; 1281 cm^{-1} (s) ; 1180 cm^{-1} (m) ; 1164 cm^{-1} (s) ; 1154 cm^{-1} (s) ; 1117 cm^{-1} (m) ; 1076 cm^{-1} (m) ; 1071 cm^{-1} (m) ; 996 cm^{-1} (w) ; 904 cm^{-1} (w) ; 792 cm^{-1} (w) ; 766 cm^{-1} (m) ; 711 cm^{-1} (w) ; 691 cm^{-1} (m) ; 620 cm^{-1} (w) ; 540 cm^{-1} (w)

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): δ = 7,30–7,68 ppm (m, 5 H, **Ph**–)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz; CDCl_3): δ = 81,9 ppm ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$) ; 91,5 ppm ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$) ; 118,9 ppm (ipso-**Ph**–) ; 128,7 ppm (meta-**Ph**–) ; 131,3 ppm (para-**Ph**–) ; 133,3 ppm (ortho-**Ph**–) ; 158,4 ppm ($\text{C}=\text{O}$)

2.3.3.12 Darstellung von *N,O*-Bis(trimethylsilyl)phenylpropinhydroxamsäure [26]



29

3,1 g (22 mmol) getrocknetes Triethylamin und 1,19 g (6,68 mmol) **23** werden in 15 ml Pentan vorgelegt. Zu diesem Gemisch wird eine Lösung von 1,10 g (6,68 mmol) **37** in 15 ml Pentan getropft. Danach wird das Reaktionsgemisch bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Der dabei entstehende Feststoff (Triethylammoniumchlorid) wird abfiltriert. Die flüssige Phase wird anschließend destilliert. Das Produkt geht bei 100 °C ($1,2 \cdot 10^{-2}$ mbar) über. Die Ausbeute beträgt 1,29 g (63%).

MS: Isomer 1 m/z = 305 ($\text{M}^{+\cdot}$, 4%) ; 290 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 6%) ; 159 (4%) ; 147 (100%) ; 133 (9%) ; 75 (7%) ; 73 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 43%) ; 59 (6%) ; 45 (11%)

MS: Isomer 2 m/z = 305 ($\text{M}^{+\cdot}$, 13%) ; 304 ($[\text{M}-\text{H}]^+$, 12%) ; 290 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 28%) ; 214 (5%) ; 147 (18%) ; 105 (7%) ; 77 (9%) ; 75 (7%) ; 73 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 100%) ; 59 (5%) ; 45 (12%)

MS: m/z = 305 ($\text{M}^{+\cdot}$, 6%) ; 290 ($[\text{M}-\text{CH}_3]^+$, 8%) ; 147 (42%) ; 88 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_4]^+$, 6%) ; 73 ($[\text{Si}(\text{CH}_3)_3]^+$, 100%) ; 59 (52%)

HR-MS: berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{NO}_2\text{Si}_2$: 305,1267; gefunden: $305,1260 \pm 0,0006$

IR (Film): $\tilde{\nu} = 3059 \text{ cm}^{-1}$ (CH-Valenz, w) ; 2961 cm^{-1} (CH-Valenz, m) ; 2903 cm^{-1} (CH-Valenz, w) ; 2219 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}$, w) ; 1600 cm^{-1} (w) ; 1580 cm^{-1} ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{C}=\text{O}$, m) ; 1492 cm^{-1} (m) ; 1346 cm^{-1} (s) ; 1253 cm^{-1} (s) ; 1218 cm^{-1} (m) ; 1201 cm^{-1} (m) ; 1008 cm^{-1} (C-H, Dreiring, m) ; 996 cm^{-1} (m) ; 960 cm^{-1} (m) ; 932 cm^{-1} (m) ; 885 cm^{-1} (m) ; 847 cm^{-1} (C-H, Dreiring, s) ; 757 cm^{-1} (m) ; 690 cm^{-1} (m)

^1H -NMR (400 MHz; CDCl_3): $\delta = 0,25, 0,27, 0,33$ und $0,34$ ppm (s, 18 H, N/O-Si(CH_3)₃) ; $7,31\text{--}7,40$ ppm (m, 3 H, **Ph**–) ; $7,52\text{--}7,58$ ppm (m, 2 H, **Ph**–)

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz; CDCl_3): $\delta = -0,80, -0,71, 0,04$ und $1,06$ ppm (N/O-Si(CH_3)₃) ; $78,1$ und $82,0$ ppm ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$) ; $86,7$ und $95,4$ ppm ($\text{C}\equiv\text{C}-\text{CO}$) ; $121,32$ und $121,28$ ppm (**Ph**–) ; $128,3$ ppm (**Ph**–) ; $129,3$ und $129,5$ ppm (**Ph**–) ; $132,0$ und $132,3$ ppm (**Ph**–) ; $142,2$ und $148,1$ ppm ($\text{C}=\text{O}$)

Aufgrund der Hydrolyseempfindlichkeit der Substanz konnte keine Elementaranalyse durchgeführt werden.

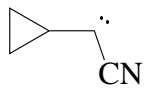

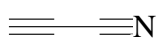
Kapitel 3

Theoretische Untersuchungen an eingeschnürten Reaktionen

3.1 Fragmentierung des Cyclopropylethinylnitrens

Die im Kapitel 2 vorgestellte und im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Fragmentierungsreaktion wurde, wie bereits erwähnt, auch mit quantenmechanischen Methoden untersucht.

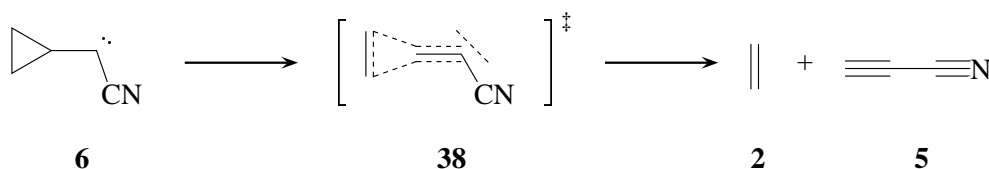
Tabelle 3.1: Auf dem B3LYP/6-31+G-Niveau berechnete Energien für das Edukt, den Übergangszustand und die Produkte der Fragmentierung von 6. E_{abs} = absolute Energie in [a.u.], ZPE = zero point energy [a.u.], $N_{imag.}$ = Anzahl der imaginären Frequenzen aus einer Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der imaginären Frequenz in $[cm^{-1}]$, E_{rel} = relative Energie bezogen auf die Edukte in [kcal/mol].*

			
	6	38	2 + 5
E_{abs}	-248,1432	-248,1250	-248,1745
ZPE	0,0836	0,0806	0,0787
$N_{imag.}$	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-397,0	—
E_{rel}	0,0	9,7	-22,7

Cyclopropylethinylnitren **4** konnte nicht als Minimum auf der Energiehyperfläche gefunden werden. Die Optimierung entsprechender Strukturen führt ohne Barriere zum

isomeren Carben **6**. Offensichtlich kann also die eingeschnürte Reaktion von **4** zu **6** ohne Aktivierung ablaufen. Damit scheidet ein einstufiger Mechanismus, der direkt von **4** zu **5** und **2** führt, aus.

6 besitzt C_s -Symmetrie. Ausgehend von dieser Verbindung wurde der Übergangszustand **38** der Fragmentierung von **6** zu Cyanoacetylen **5** und Ethen **2** gesucht.



Unerwarteterweise erhält man unter der Beibehaltung der Symmetrie einen stationären Punkt mit zwei negativen Eigenwerten der Hesse-Matrix. Bricht man die Symmetrie, so kann ein Übergangszustand lokalisiert werden, der nach einer IRC-Rechnung die gewünschte Kombination von Edukt und Produkten verbindet und eine imaginäre Schwingung aufweist. Die Geometrie dieser Struktur ist in Abbildung 3.1 gezeigt, die Energien der an der Reaktion beteiligten Spezies weist Tabelle 3.1 aus.

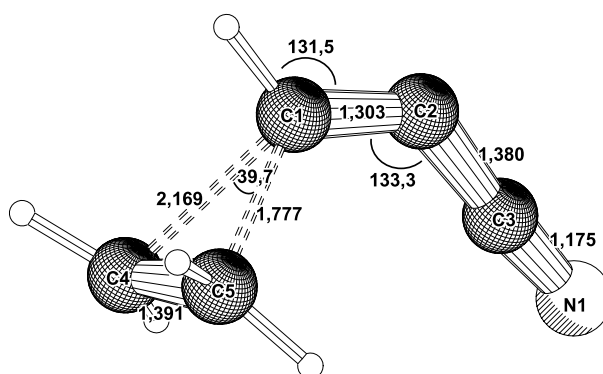


Abbildung 3.1: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Struktur des Übergangszustands **38** der Fragmentierung von **6** nebst Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

Der unsymmetrische Übergangszustand zeigt, daß die Reaktion konzertiert aber nicht synchron abläuft. Die Bindungen C1-C4 und C1-C5 sind im Übergangszustand unterschiedlich weit gebrochen (2,169 Å und 1,777 Å). Interessanterweise findet man bei der Stammreaktion, der Cyclopropylcarbenfragmentierung, im Unterschied dazu einen C_s -symmetrischen Übergangszustand [11].

Eine Gemeinsamkeit mit der Stammreaktion besteht allerdings darin, daß der Übergangszustand endo-Konformation aufweist. Bei dieser Stellung des Substituenten am Carben-Kohlenstoff ist eine bessere Orbitalüberlappung möglich [2].

Eine weitere Auffälligkeit an den Strukturen von **38** und **6** tritt bei Betrachtung der Bindungslängen und Bindungsordnungen zutage. Für die Bindungslängen C1-C2 und

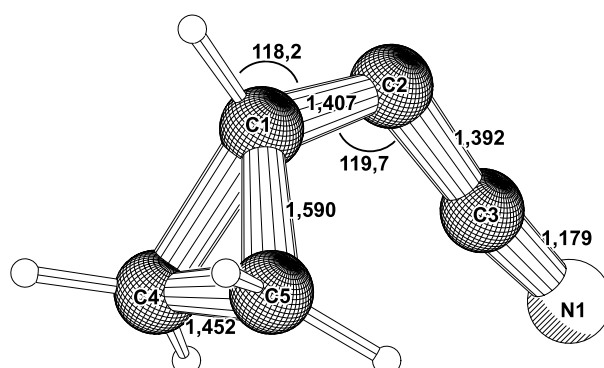


Abbildung 3.2: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Struktur von **6** nebst Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$].

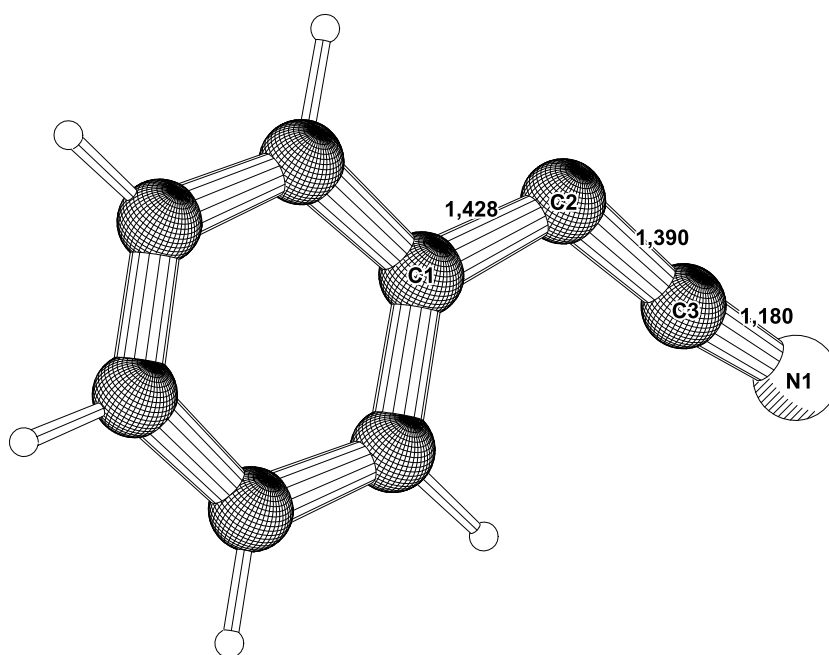


Abbildung 3.3: Auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau berechnete Struktur von **15** nebst Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$].

C2-C3 in **6** sollte man nach klassischen Vorstellungen Werte von typischen C-C-Einfachbindungen (1,5 Å) erwarten. Stattdessen sind diese Bindungen stark verkürzt (1,407 beziehungsweise 1,392 Å) und liegen damit in der Größenordnung zwischen einer Einfach- und einer Doppelbindung. Die C2-C3-Bindungslänge ist im Edukt damit bereits ähnlich lang wie die zentrale Einfachbindung in **5** (1,373 Å).

Gleichzeitig sind die C1-C4- und die C1-C5-Bindungen mit 1,590 Å verhältnismäßig lang, während die C4-C5-Bindung demgegenüber verkürzt ist (1,452 Å). Die Länge der C3-N1-Bindung kommt mit 1,179 Å der C≡N-Bindungslänge in **5** (1,167 Å) schon sehr nahe. Das Carben **6** weist damit starke Ähnlichkeiten mit dem Übergangszustand **38** auf, während die Struktur mit der eines Nitrens keine Gemeinsamkeiten besitzt.

Noch deutlicher kann die Situation anhand eines Vergleichs mit der Struktur von **15** und von Cyanocarben [41] herausgearbeitet werden. Die C2-C3- und die C3-N1-Bindungen weisen in allen drei Verbindungen nahezu identische Bindungslängen auf, während der C1-C2-Abstand im Phenylderivat größer ist als im Cyclopropylderivat. Da **15** nicht weiter fragmentieren kann, belegt dieser Unterschied den oben schon vermuteten Sachverhalt.

Die hier diskutierten Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen bestätigen die in Kapitel 2 experimentell gefundenen Beobachtungen. Die Tatsache, daß das Nitren **4** experimentell nicht nachgewiesen werden kann, deckt sich damit, daß diese Struktur kein Minimum auf der Energiehyperfläche darstellt. Die geringe Barriere der Fragmentierung von **6** von 9,7 kcal/mol ist mit der Beobachtung vereinbar, daß das Carben **6** nicht abgefangen werden kann, sondern sofort fragmentiert. Dies drückt sich auch in der geometrischen Ähnlichkeit zum Übergangszustand **38** aus.

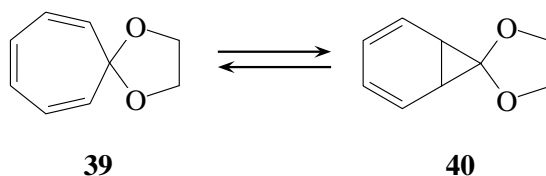
3.2 Spiroozonidfragmentierung

Im folgenden wird eine ungewöhnliche Fragmentierungsreaktion beschrieben, die mit den Regeln für eingeschnürte Reaktionen im Einklang steht und für die durch theoretische Rechnungen auch ein solcher eingeschnürter Übergangszustand gefunden wurde.

Die Untersuchungen sind in Zusammenarbeit mit einem Arbeitskreis der Universität Karlsruhe¹ entstanden. Die experimentellen Ergebnisse wurden im Arbeitskreis Schröder erarbeitet. Da dort keine Erklärung für die niedrige Fragmentierungstemperatur gefunden werden konnte, wurden die theoretischen Untersuchungen an den Autor dieser Dissertation herangetragen. Der Vorschlag, daß die Stabilisierung des Übergangszustandes durch eingeschnürte Konjugation entsteht, wurde durch theoretische Rechnungen im Rahmen dieser Arbeit überprüft.

¹G. Schröder et al., Institut für Organische Chemie der Universität Karlsruhe.

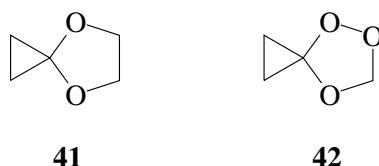
Die Fragmentierung der Spiroozonide leitet sich von einer bekannten Reaktion des Ethylenketals **39** des Tropons ab. **39** steht mit dem Norcaradienderivat **40** im Gleichgewicht.



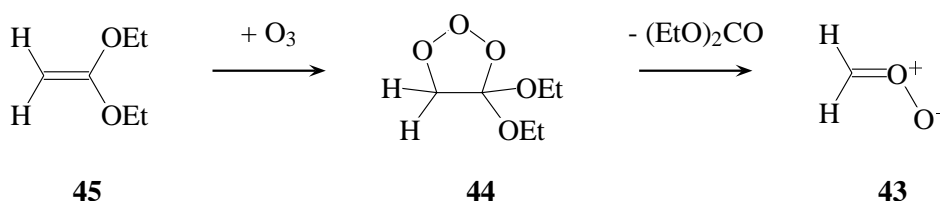
Bei Temperaturen oberhalb von 100 °C geht es sigmatrope Umlagerungen ein ($E_a = 23,9$ kcal/mol) [42]. Darüber hinaus zerfällt **39** ab 110 °C über **40** in Kohlendioxid, Benzol und Ethen ($E_a = 31,6$ kcal/mol) [42]. Die Fragmentierung von **40** wurde als cheletrope Cycloreversion gedeutet, die zu Benzol und 2-Carbena-1,3-dioxolan führt. Es wurde spekuliert, daß möglicherweise der Zerfall des 2-Carbena-1,3-dioxolans konzentriert in die cheletrope Cycloreversion miteinbezogen ist [42].

3.2.1 Stammsysteme

Das entscheidende Strukturelement bei der Fragmentierung von **40** ist das 4,7-Dioxaspiro[2.4]heptan **41**. Wird in **41** eine C-O-Bindung durch eine O-O-Bindung ersetzt, muß bei einer konzentrierten Fragmentierung von **42** die Aktivierungsbarriere gegenüber der von **40** oder **41** deutlich abgesenkt werden, da die Bindungsenergie einer C-O-Bindung mit ca. 85 kcal/mol [43] deutlich höher ist als die einer O-O-Bindung (ca. 40 kcal/mol [44]).



Derivate von **42** sind durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Formaldehyd-*O*-oxid **43** an Dreiringketone unter ozonfreien Bedingungen erhältlich [45, 4]. Quelle für **43** ist das Primärozonid **44** aus Ozon und Ketendiethylacetal **45** bei -110 °C. **44** zerfällt zwischen -90 bis -80 °C in einer [3+2]Cycloreversion zu **43** und inertem Kohlensäurediethylester ($E_a = 12,5$ kcal/mol, $\Delta H^\ddagger = 11,5$ kcal/mol [46]).



Für einige Derivate von **42** konnte experimentell gezeigt werden, daß diese Verbindungen spontan bei -90 bis -80 °C fragmentieren [4]. Damit hat sich die erwartete drastische Minderung der thermischen Stabilität von **42** gegenüber **41** vollauf bestätigt.

Die Fragmentierung der Spiroozonide erfüllt die formalen Kriterien für Reaktionen mit eingeschnürtem Übergangszustand. Am zentralen spiro-C-Atom werden im Verlauf der Reaktion zwei C-C-Bindungen im Dreiring gebrochen und zwei C-O-Bindungen unter Bildung von Kohlendioxid gebildet. An der Reaktion sind 8 Elektronen beteiligt (man kann den Mechanismus formal mit 4 „Elektronenverschiebungspfeilen“ schreiben). Laut topologischer Analyse handelt es sich um eine Reaktion, deren Übergangszustand durch eingeschnürte Möbius-Aromatizität konjugativ stabilisiert ist. Nach den Regeln für die Stereochemie der eingeschnürten Reaktionen müssen deshalb die beiden π -Systeme der Terminatoren im Übergangszustand senkrecht zueinander stehen (siehe Abbildung 3.4). In der Spiroanordnung von Drei- und Fünfring in **42** ist dies in idealer Weise erfüllt. Nach der von Herges eingeführten Nomenklatur [47] ist die Fragmentierung eine eingeschnürte $[\pi^2 + \chi^2 + \pi^4]$ -Reaktion.

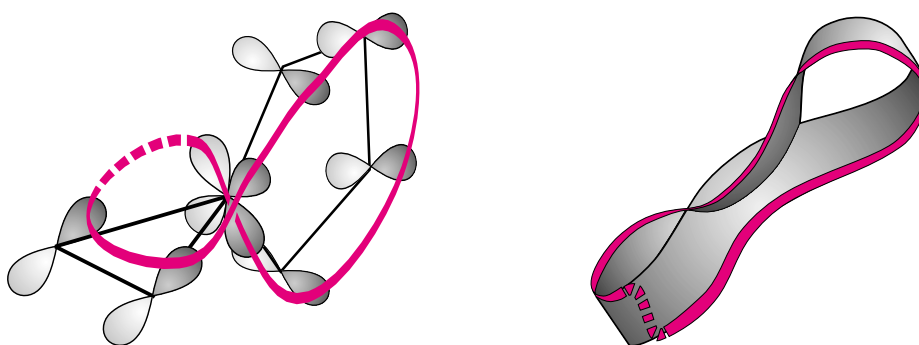


Abbildung 3.4: Orbitalbasis und Topologie des Übergangszustandes der Spiroozonid-Fragmentierung. Die Orbitalbasis enthält 8 Elektronen in 8 Orbitalen. Das Spiro-C-Atom (eingeschnürtes Zentrum) ist mit zwei Basisorbitalen beteiligt, da hier zwei Bindungen gleichzeitig geknüpft und gebrochen werden. Die Topologie der Orbitalüberlappung entspricht der eines eingeschnürten Möbiusbandes.

Homolog zur Fragmentierung des Cyclopropanon-Spiroozonids (4,5,7-Trioxa-spiro[2.4]heptan **42**) ist die eines Cyclopent-3-en-1-on-Spiroozonids (1,2,4-Trioxa-spiro[4.4]non-7-en). Die Reaktion muß nach den Regeln für die Stereochemie eingeschnürter Reaktionen mit 10 beteiligten Elektronen über einen flachen Übergangszustand verlaufen, der aber im Spirosystem nicht realisiert werden kann. Tatsächlich wird in diesem System auch keine eingeschnürte Fragmentierung beobachtet [4]. Stattdessen ist das 1,2,4-Trioxa-spiro[4.4]non-7-en viel stabiler. Seine Halbwertszeit beträgt bei 98 °C 26 min. Als Abbauprodukt wird überwiegend Cyclopent-3-en-1-on erhalten. Dies entspricht einer Umkehrung der Bildungsreaktion. Hinweise auf die Produkte der eingeschnürten Fragmentierung gibt es nicht.

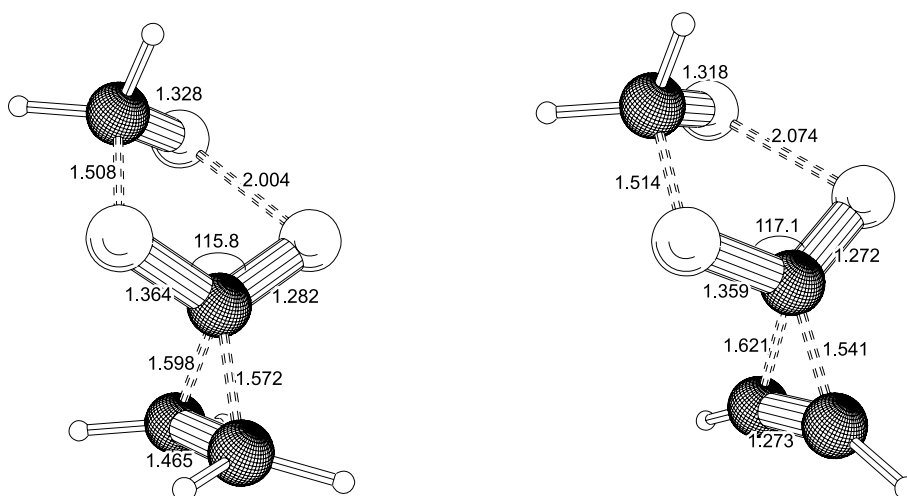


Abbildung 3.5: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Strukturen der Übergangszustände der beiden Stammsysteme der Spiroozonid-Fragmentierung nebst Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

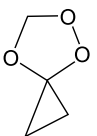
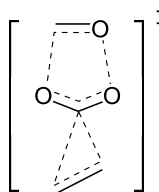



An den beiden Stammsystemen der hier vorgestellten Spiroozonidfragmentierung wurden quantenmechanische Rechnungen mit semiempirischen, ab initio und Dichtefunktional-Methoden [48] (PM3, [49] QCISD/6-31G, B3LYP/6-31G, B3LYP/6-31+G* [50, 51]) durchgeführt. Es konnte tatsächlich auf allen Niveaus jeweils ein eingeschnürter Übergangszustand gefunden werden, mit Frequenzrechnungen als stationärer Punkt erster Ordnung charakterisiert ($N_{imag.}=1$) und mit IRC (intrinsic reaction coordinate) Rechnungen als Übergangszustand einer konzertierten Fragmentierung bestätigt werden.

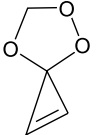
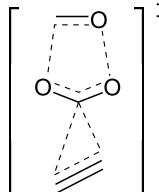



In Abbildung 3.5 sind die Geometrien der beiden Übergangszustände abgebildet und in Tabelle 3.2 die Energien der beiden Edukte, Übergangszustände und Produkte für das höchste und zuverlässigste theoretische Niveau der Rechnungen aufgelistet. Der Übergangszustand ist nicht symmetrisch. Bindungsbruch und -bildung sind nicht gleich weit fortgeschritten. Der berechnete Reaktionsweg ist also nicht synchron, sondern konzertiert². Für die Aktivierungsbarriere der Fragmentierung des Spiro-Cyclopropans wurde ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 11,3$ kcal/mol und für die des Spiro-Cyclopropens ein Wert von $\Delta H^\ddagger = 16,4$ kcal/mol berechnet. Die Reaktionsenthalpien sind mit $\Delta H^\circ = -85,2$ und $-84,8$ kcal/mol wie erwartet stark exotherm.

Eine mögliche Alternative zum konzertierten Mechanismus ist eine zweistufige Reaktion, bei der zunächst das Olefin oder das Alkin abgespalten wird und in einer Folge-reaktion das dabei gebildete 3-Carbena-1,2,4-trioxolan zu Kohlendioxid und Formal-

²Ein synchroner Mechanismus ist auch nicht zu erwarten, da auch die Edukte keine Symmetrie besitzen. In den Edukten ist der Trioxolanring nicht flach und die Dreiringbindungen sind nicht gleich lang.

Tabelle 3.2: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Energien für die Edukte, Übergangszustände und Produkte der Fragmentierung der beiden Stammsysteme der Spiroozonid-Fragmentierung. E_{abs} = absolute Energie in [a.u.], ZPE = zero point energy [a.u.], $N_{imag.}$ = Anzahl der imaginären Frequenzen aus einer Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der imaginären Frequenz in $[cm^{-1}]$, E_{rel} = relative Energie bezogen auf die Edukte in [kcal/mol].

			  
E_{abs}	-381,5681	-381,5465	-381,6925
ZPE	0,1008	0,0908	0,0894
$N_{imag.}$	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-397,5	—
E_{rel}	0,0	11,3	-85,2

			  
E_{abs}	-380,3081	-380,2767	-380,4323
ZPE	0,0760	0,0707	0,0651
$N_{imag.}$	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-440,1	—
E_{rel}	0,0	16,4	-84,8

dehyd fragmentiert. Es konnte allerdings mit keiner der oben genannten Rechenmethoden ein dem Carben entsprechender stationärer Punkt gefunden werden. Strukturen dieser Art fragmentieren ohne Barriere zu Kohlendioxid und Formaldehyd. Diesen Mechanismus kann man daher mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit ausschließen.

3.2.2 Troponozonide

Neben den Stammsystemen der Spiroozonidfragmentierung wurden auch die Troponozonide in die Untersuchungen mit aufgenommen, da diese zum einen durch Bildung eines aromatischen Ringes während der Reaktion eine besondere treibende Kraft erfahren, andererseits aber thermisch so stabil sind, daß sie ohne weiteres NMR-spektroskopisch nachweisbar sind.

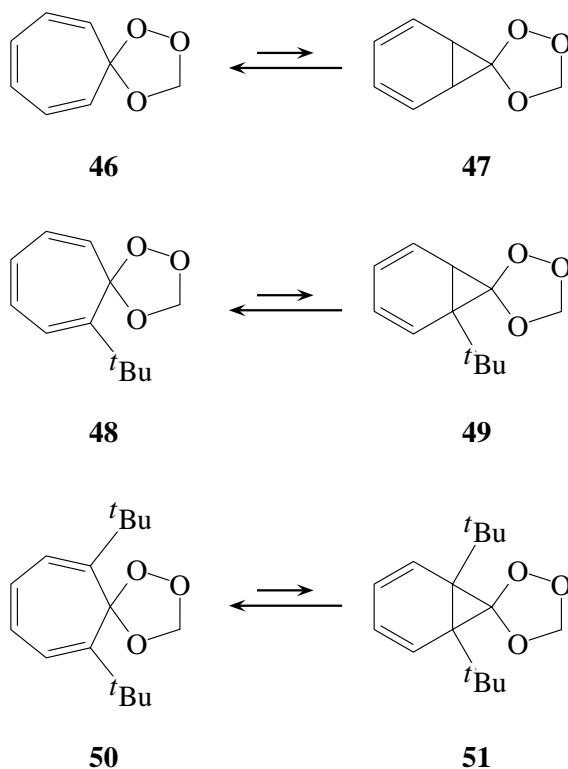


Abbildung 3.6: Untersuchte Systeme der Spiroozonidfragmentierung von Troponozoniden. Gezeigt ist der erste Schritt der Reaktion, der einen elektrocyclischen Ringschluß zu einem Norcaradienderivat darstellt.

Die valenzisomeren Spiroozonide mit einer Norcaradienstruktur müssen – analog zu den Cyclopropanderivaten – eine spontane Fragmentierung mit einem Produktspektrum aus Kohlendioxid, Formaldehyd und Benzolderivaten eingehen. Die Reaktion ist

mit Hilfe der NMR-Spektroskopie verfolgbar und erlaubt die Bestimmung der kinetischen Zerfallsparameter ΔG^\ddagger , ΔH^\ddagger , ΔS^\ddagger und ΔE_a . Diese sind in [5] für einige Derivate publiziert. Eine Auswahl davon zeigt Tabelle 3.3.

Tabelle 3.3: Kinetische Daten des Zerfalls der Spiroozonide aus **43** und Troponen.

Spiro- ozonid	$t_{1/2}(T)$ [min] ([°C])	$\Delta G^\ddagger(T)$ [kcal/mol] ([K])	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/(K mol)]	ΔE_a [kcal/mol]
46 ^a	32 (-22)	19 (257)	16	-12	16
48 ^a	9 (-56)	16 (222)	7	-37	8
50 ^b	35 (+25)	22 (309)	23	2	23
50 ^c	34 (+40)	23 (308)	19	-15	19

^aFragmentierung in [D₁₀]Diethylether/CD₂Cl₂, 5:1.

^bFragmentierung in CD₃OD.

^cFragmentierung in CDCl₃.

Um quantitative Informationen über die Reaktionsschritte zu erhalten, wurden im Rahmen dieser Arbeit semiempirische und Dichtefunktionalrechnungen [48] mit der B3LYP-Kombination [50, 51] von Funktionalen und dem 6-31G*-Basissatz am Stammsystem durchgeführt (Abbildung 3.7, Tabelle 3.4). Danach ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion nicht die Fragmentierung über einen eingeschnürten Übergangszustand, sondern der electrocyclische Ringschluß zum Norcaradien³. Dies steht im Einklang mit der experimentell bestätigten Aussage, daß die Acetalsubstitution das Isomerengleichgewicht weiter in Richtung des Cycloheptatriens verschiebt [52]. Die höhere Endothermizität legt nahe, daß auch Reaktionsbarriere durch die Acetalsubstitution steigt.

Grund für diese Anomalie ist offensichtlich die Acetalsubstitution. Interessanterweise weist das Spiroozonid **46** im Unterschied zum Cycloheptatrien und den meisten seiner Derivate einen flachen Siebenring auf. Grund für diese Planarisierung ist die Konjugation des π -Systems im Siebenring mit den Acetal-O-Atomen, die zur Bildung einer Struktur mit partiellem Tropyliumkation-Charakter führt. Eine experimentelle Bestätigung für den durch die Rechnungen entdeckten Fakt liefert eine NMR-spektroskopische Untersuchung des Tropondiethylacetals [53].

Für die nichtebene Struktur der Norcaradien-Zwischenstufe sind zwei zueinander diastereomere Formen **47a** und **47b** möglich, die beide zu den gleichen Produkten fragmentieren. Die Aktivierungsenthalpie für den electrocyclischen Ringschluß von **46** zu **47a** und **47b** beträgt in beiden Fällen 14,7 kcal/mol. Flache Minima lassen sich den

³Siehe auch [42]. Hier wird die Reaktion des Troponethylenketals ab 110 °C zu Benzol, Kohlendioxid und Ethen ($E_a = 31,6$ kcal/mol) beschrieben und die Meinung vertreten, daß für die Gesamtreaktion die *Fragmentierung* geschwindigkeitsbestimmend sei.

Tabelle 3.4: Durch Dichtefunktional-B3LYP/6-31+G*-Rechnungen erhaltene Energien der stationären Punkte (Minima und Übergangszustände) der Fragmentierung des Spiroozonids **46** zu Benzol, Kohlendioxid und Formaldehyd. E_{abs} = absolute Energie in [a.u.], ZPE = zero point energy [a.u.], $N_{imag.}$ = Anzahl der imaginären Frequenzen aus einer Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der imaginären Frequenz in $[\text{cm}^{-1}]$, E_{rel} = relative Energie bezogen auf das Edukt in [kcal/mol].

46	46 → 47a	47a	47a → Prod.	Produkte	
E_{abs}	-535,1759	-535,1507	-535,1540	-535,1408	-535,3301
ZPE	0,1481	0,1464	0,1475	0,1449	0,1392
$N_{imag.}$	0	1	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-405,0	—	-506,0	—
E_{rel}	0,0	14,7	13,4	20,0	-102,4

46	46 → 47b	47b	47b → Prod.	Produkte	
E_{abs}	-535,1759	-535,1507	-535,1534	-535,1392	-535,3301
ZPE	0,1481	0,1465	0,1475	0,1447	0,1392
$N_{imag.}$	0	1	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-399,0	—	-512,0	—
E_{rel}	0,0	14,7	13,8	20,9	-102,4

Tabelle 3.5: PM3-Energien [kcal/mol] der stationären Punkte (Minima und Übergangszustände ÜZ) der Fragmentierung der Spiroozonide **46**, **48** und **50**.

Tropon- ozonid	Substi- tuenten	Cyclohepta- trienderivat	ÜZ1	Norcara- dienderivat	ÜZ2	Produkte
46	H, H	0,0	22,7	8,1	26,0	-92,7
48	^t Bu, H	0,0	20,9	6,9	24,7	-99,4
50	^t Bu, ^t Bu	0,0	26,3	21,8	40,4	-88,8

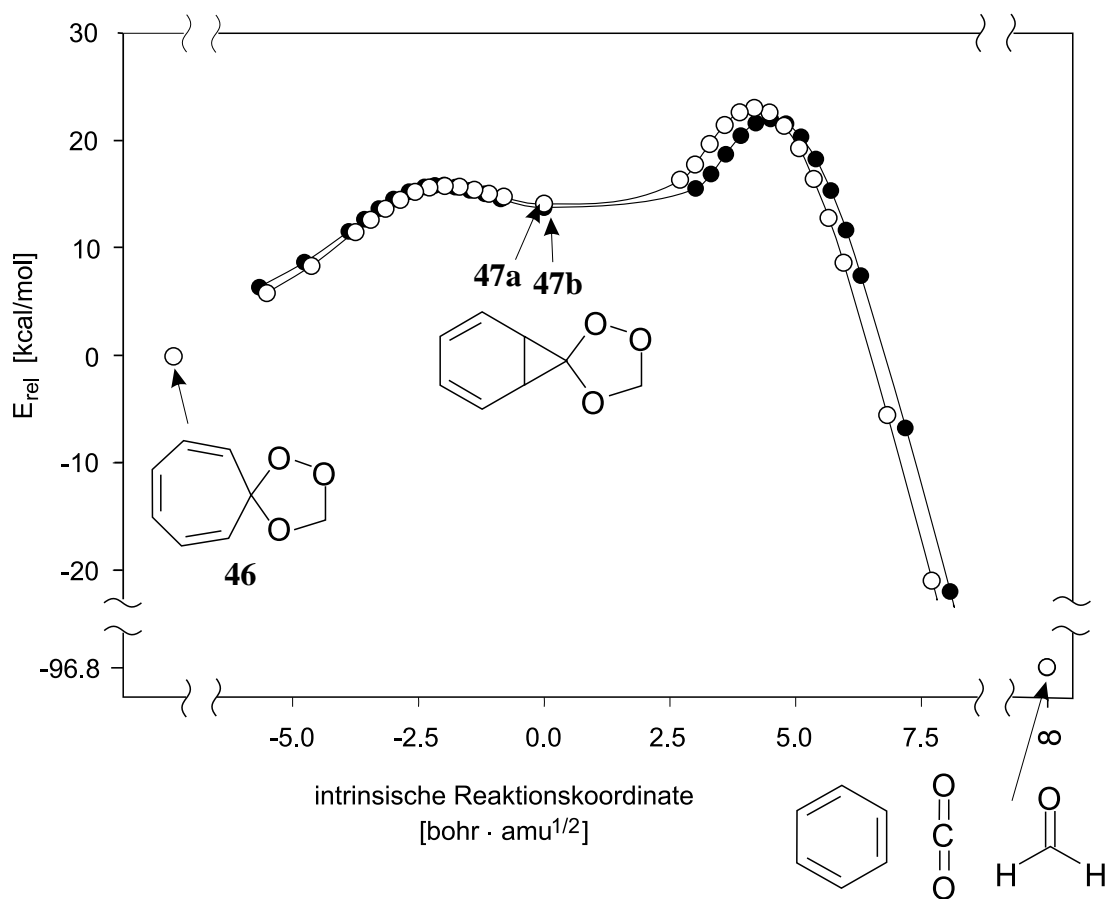


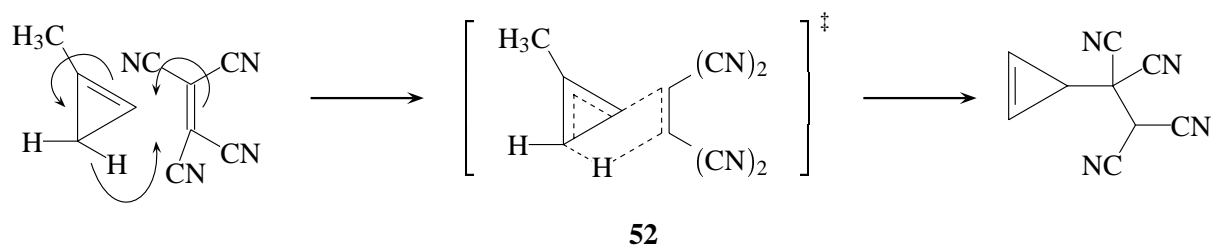
Abbildung 3.7: Auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau berechnete relative Energien E_{rel} im Verlauf der Fragmentierung des Spiroozonids **46**. Bezugspunkt für die IRC-Absolutwerte ist jeweils der Wert für die Norcaradien-Zwischenstufen **47a** und **47b**.

Norcaradien **47a** und **47b** zuordnen, die mit einer Aktivierungsbarriere von 1,3 beziehungsweise 0,9 kcal/mol wieder zum Cycloheptatrien isomerisieren oder mit 6,6 beziehungsweise 7,1 kcal/mol zu Benzol, Kohlendioxid und Formaldehyd fragmentieren. Abbildung 3.7 zeigt die relevanten Energien der beteiligten Spezies entlang der intrinsischen Reaktionskoordinate (IRC) [54, 55].

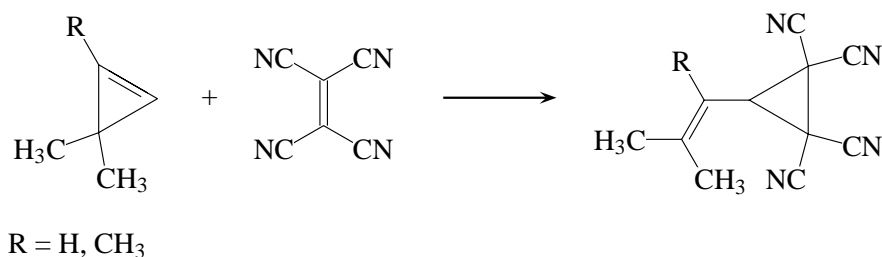
Die auffällige Substituentenabhängigkeit der Aktivierungsparameter (siehe Tabelle 3.3) ist unter anderem auf sterische Effekte bei der Cycloheptatrien-Norcaradien-Isomerisierung zurückzuführen. Semiempirische PM3-Rechnungen [56] ergeben, daß das einfach *tert*-Butyl-substituierte Cycloheptatrien **48** stärker gehindert ist als das entsprechende Norcaradien **49**, während die Verhältnisse im zweifach *tert*-Butyl-substituierten System **50** und **51** umgekehrt liegen. Im Norcaradien **51** treten starke sterische Wechselwirkungen zwischen den benachbarten *tert*-Butyl-Gruppen auf. Entsprechend wird im ersten Fall die Aktivierungsbarriere gesenkt und im zweiten erhöht. Die PM3-Rechnungen geben diesen Trend qualitativ richtig wieder (Tabelle 3.5).

3.3 Eingeschnürte Cycloaddition von Ethen und Cyclopropen

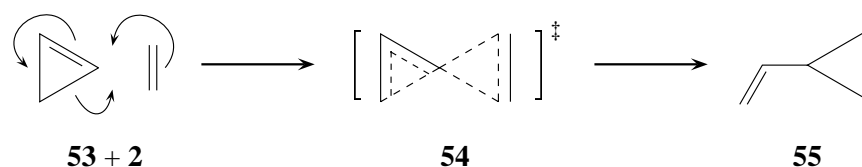
Bei der Reaktion von unterschiedlich substituierten Cyclopropenen mit TCNE sind zwei Reaktionen beobachtet worden [57]. In Anwesenheit von allylischen H-Atomen im eingesetzten Cyclopropen ist eine En-Reaktion möglich, die zu einem neuen Cyclopropenderivat führt:



Die zweite Reaktionsmöglichkeit steht auch bei Fehlen eines allylischen Wasserstoffatoms offen. Da sie langsamer als die erste Reaktion ist, wird sie nur dann beobachtet, wenn keine En-Reaktion möglich ist:



Hierbei handelt es sich um eine Cycloaddition, die den formalen Kriterien und den Regeln für eingeschnürte Reaktionen genügt, weswegen die Reaktion im Rahmen dieser Arbeit mit quantenmechanischen Rechnungen untersucht wurde. Das eingeschnürte Zentrum bildet in diesem System das dem Olefin zugewandte C-Atom des Cyclopropen-Rings. Wie leicht nachgeprüft werden kann, werden dort während der Reaktion gleichzeitig zwei Bindungen gebrochen und zwei Bindungen geknüpft. Das Stammsystem der Reaktion ist folgendermaßen zu formulieren:



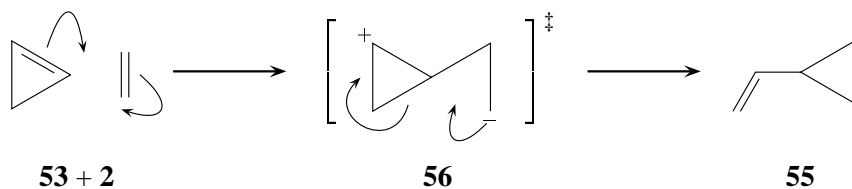
In der Vergangenheit ist an mehreren Stellen [58, 59, 60, 61, 57] über diesen Reaktionstyp berichtet worden, wobei allerdings keine theoretischen Untersuchungen über den Mechanismus durchgeführt wurden. Die Reaktion kann sowohl photochemisch [58, 59] als auch thermisch [60, 61, 57] durchgeführt werden. Als Mechanismen sind bei thermischer Durchführung ein zwitterionischer Weg [57] und ein Mechanismus, der als reaktive Zwischenstufe ein Carben postuliert [60, 61], vorgeschlagen worden.

Tabelle 3.6: Auf dem B3LYP/6-31+G-Niveau berechnete Energien für die Edukte, den Übergangszustand und das Produkt der eingeschnürten Cycloaddition von 2 und 53. E_{abs} = absolute Energie in [a.u.], ZPE = zero point energy [a.u.], $N_{imag.}$ = Anzahl der imaginären Frequenzen aus einer Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der imaginären Frequenz in $[cm^{-1}]$, E_{rel} = relative Energie bezogen auf die Edukte in [kcal/mol].*

	53 + 2	54	55
E_{abs}	-195,2181	-195,1538	-195,3008
ZPE	0,1071	0,1094	0,1146
$N_{imag.}$	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-509,0	—
E_{rel}	0,0	41,8	-47,1

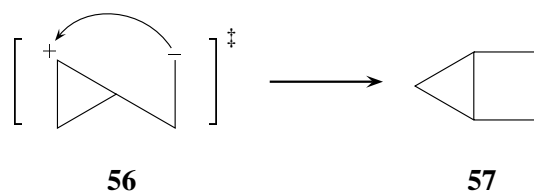
Der zwitterionische Weg ist insbesondere bei Verwendung von Tetracyanoethen als olefinische Komponente denkbar, da hier die elektronenziehenden Cyanidgruppen eine negative Ladung stabilisieren können. Der Mechanismus sieht zunächst den Angriff

des Olefins auf das Cyclopropen vor, wodurch im Dreiring eine positive und im Olefin eine negative Ladung verbleiben:



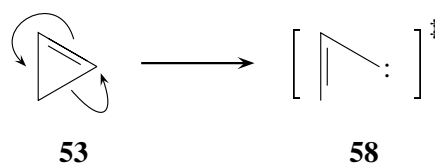
Der weitere Schritt führt zur Bildung des Produkts **55** unter Spaltung einer der Dreiringbindungen.

Es gibt keinen Grund, weshalb **56** nicht auch ein Bicyclopentan **57** bilden können sollte:



Interessanterweise wird diese Reaktion jedoch nicht beobachtet. Dieser Umstand spricht gegen das Zwitterion **56** als reaktive Zwischenstufe.

Der zweite vorgeschlagene Mechanismus setzt die Ringöffnung des Cyclopropens und damit die Bildung eines Vinylcarbens **58** voraus:



58 sollte im Anschluß daran wahrscheinlich nahezu ohne Aktivierungsbarriere Olefine angreifen können und damit **55** bilden:

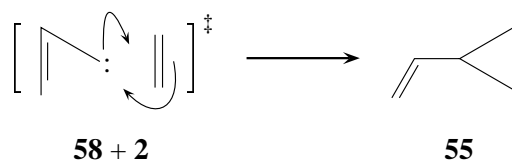




Tabelle 3.7: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Energien für das Edukt, den Übergangszustand (ÜZ) und das Produkt der Ringöffnung von **53**. E_{abs} = absolute Energie in [a.u.], ZPE = zero point energy [a.u.], $N_{imag.}$ = Anzahl der imaginären Frequenzen aus einer Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der imaginären Frequenz in $[cm^{-1}]$, E_{rel} = relative Energie bezogen auf die Edukte in [kcal/mol].

			
	53	ÜZ	58
E_{abs}	-116,6248	-116,5658	-116,5672
ZPE	0,0560	0,0532	0,0536
$N_{imag.}$	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-314,0	—
E_{rel}	0,0	35,3	34,7

Zur Klärung des Mechanismus sind die drei möglichen Reaktionswege zu untersuchen. Die Geometrieoptimierung des Zwitterions **56** ergab kein diesem Teilchen entsprechendes Minimum. Derartige Strukturen zerfallen ohne Barriere in die Edukte. Somit kann der zwitterionische Weg mit relativ hoher Sicherheit ausgeschlossen werden.

Für die eingeschnürte Cycloaddition und die Bildung des Vinylcarbens **58** dagegen können Übergangszustände gefunden werden. Die Geometrien sind in den Abbildungen 3.8 und 3.9 dargestellt. Die Energien können den Tabellen 3.6 und 3.7 entnommen werden.

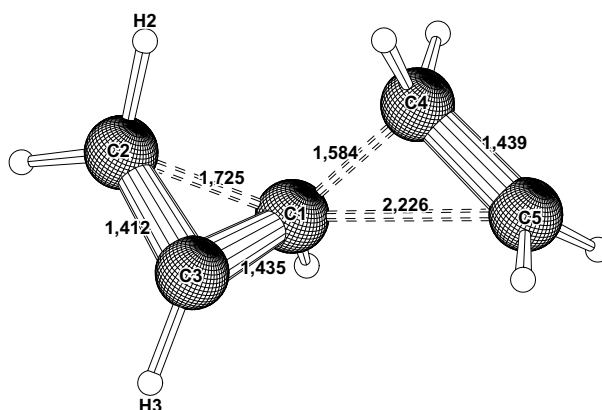


Abbildung 3.8: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Struktur des Übergangszustands **54** der eingeschnürten Cycloaddition von **2** und **53** nebst Bindungslängen [\AA] und -winkeln [$^\circ$].

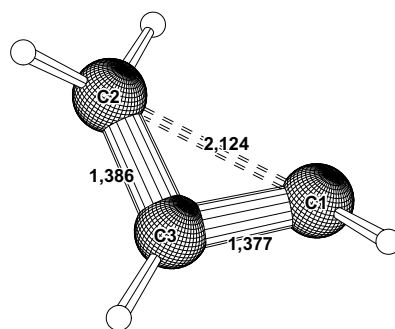
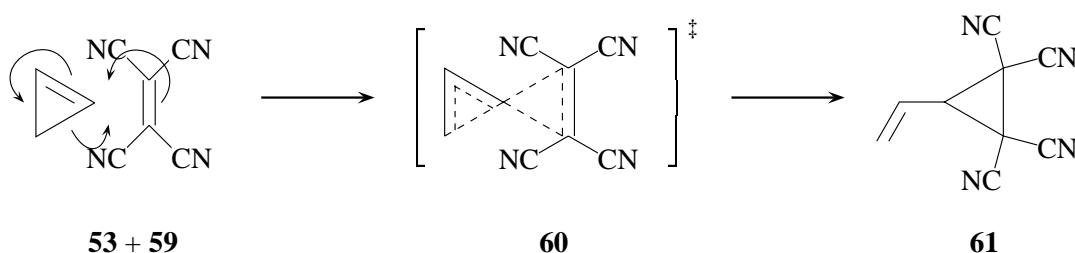


Abbildung 3.9: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Struktur des Übergangszustands der Ringöffnung von **53** nebst Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

Der konzertierte Weg verfügt mit 41,8 kcal/mol über eine deutlich höhere Aktivierungsbarriere als der schrittweise Mechanismus über das Carben (35,3 kcal/mol)⁴.

Das Stammsystem wird somit höchstwahrscheinlich den stufenweisen Weg bevorzugen. Führt man die Reaktion jedoch mit Tetracyanoethen statt einem Ethen, das nicht derart elektronenziehende Substituenten trägt, durch, so sind weit weniger drastische Bedingungen erforderlich (50 °C, 5 h [57] statt zum Beispiel 100 °C, 54 h [60] oder 175 °C, 136 h [61]).

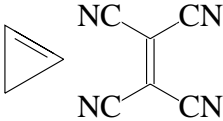
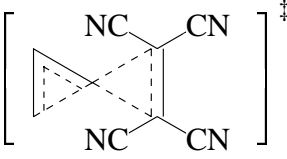
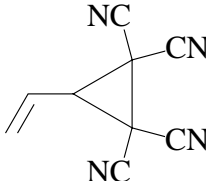


Da **58** ein recht energiereiches Teilchen ist und seine Bildung deshalb höchstwahrscheinlich geschwindigkeitsbestimmend ist, ist unter der Voraussetzung, daß die Reaktion schrittweise abläuft, nicht einzusehen, weshalb ein Wechsel der olefinischen Komponente eine Änderung der Reaktivität hervorrufen sollte. Die experimentellen Ergebnisse können somit nur damit erklärt werden, daß sich der Mechanismus ändert.

Die Alternative zum schrittweisen Mechanismus stellt der Weg über den eingeschnürten Übergangszustand dar. Für die Kombination Cyclopropen **53** und Tetracyanoethen **59** wird tatsächlich ein derartiger Übergangszustand gefunden, der mit 24,1 kcal/mol eine Aktivierungsbarriere aufweist, die mit den experimentellen Daten vereinbar ist (siehe Tabelle 3.8 und Abbildung 3.10). Der zweistufige Weg ist in diesem Fall mit 35,3 kcal/mol energetisch ungünstiger.

⁴Für die Addition des Carbens an ein Olefin wurde kein Übergangszustand gefunden. Wahrscheinlich ist die Barriere, falls überhaupt eine existiert, gegenüber der Barriere der Rückbildung des Cyclopropens vernachlässigbar klein, so daß immer noch der schrittweise Weg favorisiert wäre.

Tabelle 3.8: Auf dem B3LYP/6-31G*-Niveau berechnete Energien für die Edukte, den Übergangszustand und das Produkt der eingeschnürten Cycloaddition von **59** und **53**. E_{abs} = absolute Energie in [a.u.], ZPE = zero point energy [a.u.], $N_{imag.}$ = Anzahl der imaginären Frequenzen aus einer Normalkoordinatenanalyse, $\tilde{\nu}$ = Wellenzahl der imaginären Frequenz in $[cm^{-1}]$, E_{rel} = relative Energie bezogen auf die Edukte in [kcal/mol].

			
	53 + 59	60	61
E_{abs}	-564,1374	-564,0991	-564,2105
ZPE	0,1029	0,1031	0,1081
$N_{imag.}$	0	1	0
$\tilde{\nu}$	—	-408,7	—
E_{rel}	0,0	24,1	-42,7

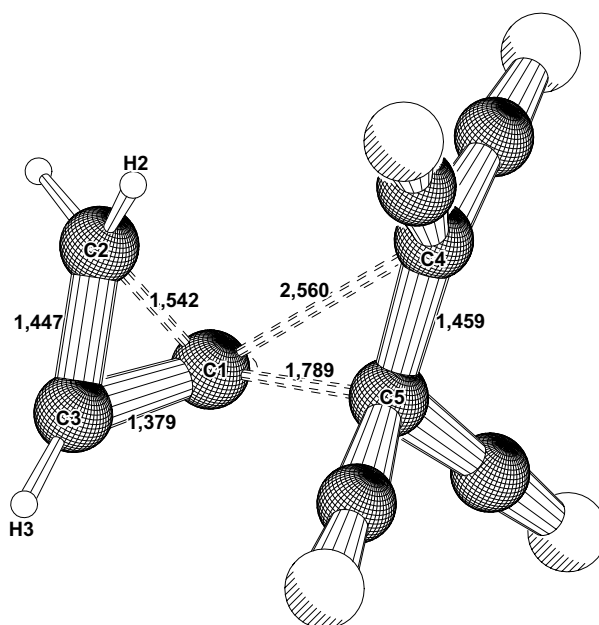


Abbildung 3.10: Auf dem B3LYP/6-31+G*-Niveau berechnete Struktur des Übergangszustands **60** der eingeschnürten Cycloaddition von **59** und **53** nebst Bindungslängen [Å] und -winkeln [°].

Beim Vergleich der Geometrien der beiden konzertierten Übergangszustände **54** und **60** (Abbildungen 3.8 und 3.10) fallen signifikante Unterschiede auf. Zunächst ist zu erwähnen, daß von den Bindungen, die zum Olefin geknüpft werden, in den beiden Übergangszuständen einmal die C1-C4-Bindung und einmal die C1-C5-Bindung die kürzere ist. Die Angriffe der Olefine erfolgen also von unterschiedlichen Seiten des Cyclopropens. In diesem Zusammenhang ist auch erwähnenswert, daß der H3-Wasserstoff in **54** vom Olefin wegzeigt, während er in **60** zum Olefin hin ausgerichtet ist. Dies kann anhand des Diederwinkels H2-C2-C3-H3 nachvollzogen werden, der für **54** 155,6° und für **60** 38,9° beträgt.

Die letzte strukturelle Besonderheit erschließt sich beim Vergleich der Längen der während der Reaktion gebrochenen (C1-C2) beziehungsweise geknüpften (C1-C4 und C1-C5) Bindungen. Im allgemeinen sind diese Bindungen in **60** weniger weit gebrochen beziehungsweise weniger weit geknüpft als in **54**, so daß **60** im Vergleich zu **54** als „früher“ Übergangszustand bezeichnet werden kann. Möglicher Grund könnten dafür die höheren sterischen Anforderungen des Übergangszustandes **60** sein.

Kapitel 4

Methode zur Visualisierung von elektronischer Delokalisierung

4.1 Einleitung

Chemische Bindungen werden nach der Valence-Bond-Theorie üblicherweise entweder als lokalisierte oder als delokalisierte beziehungsweise resonanzstabilisierte Bindungen verstanden. Dieses Konzept hat sich seit langem bewährt und ist als fundamentales Prinzip jedem Chemiker ein Begriff.

Mit der MO-Theorie läßt sich dieses Bild jedoch nicht ohne weiteres in Einklang bringen, da hier grundsätzlich alle Elektronen als über das gesamte Molekül delocalisiert betrachtet werden [62]. Die Tatsache, daß viele Eigenschaften durch das einfache Modell von lokalisierten Bindungen erklärt werden können, hängt damit zusammen, daß die an diesen Bindungen beteiligten Elektronen in einer Art miteinander wechselwirken, daß das Ergebnis sich nicht wesentlich von der Beschreibung mit Hilfe lokalisierter Bindungen unterscheidet. Dies betrifft allerdings nur Eigenschaften, die abhängig von allen Elektronen sind, wie zum Beispiel Energie, Geometrie und Polarität. Bei Ein-Elektronen-Eigenschaften, wie zum Beispiel Ionisationspotential und Lichtabsorption, versagt die Beschreibung mit Hilfe lokalisierter Bindungen. Da aber immerhin die erstgenannten, kollektiv auf der Wechselwirkung aller Elektronen beruhenden Eigenschaften mit dem sehr einfachen Modell von lokalisierten und delokalisierten Bindungen erklärt werden können, hat diese Theorie einen wichtigen Stellenwert erlangt.

Obwohl die MO-Theorie und die Valence-Bond-Theorie so unvereinbar erscheinen, muß es einen Grund dafür geben, daß die Beschreibung von lokalisierten Elektronen in einigen Fällen korrekte Vorhersagen ermöglicht. Es sollte mithin möglich sein, aus der MO-Theorie heraus vorherzusagen, welche Bindungen in der Valence-Bond-Theorie als lokalisiert und welche als delocalisiert beschrieben werden.

Im Zuge dieser Arbeit wurde eine solche Methode untersucht und zu einem Werkzeug entwickelt, das Delokalisierung in Molekülen und Übergangszuständen detektieren und visualisieren kann.

Der Schlüssel zu dieser Methode beruht in der Betrachtung der magnetischen Eigenschaften von molekularen Systemen. Dieses Thema ist im Gegensatz zu der Theorie der elektrischen Eigenschaften erst in jüngerer Zeit intensiv bearbeitet worden, was auf den ersten Blick verwundert, wenn man bedenkt, daß es zahlreiche Analogien zwischen magnetischen und elektrischen Eigenschaften gibt. In der Tat wurden die nötigen Grundlagen bereits vor über 40 Jahren von Ramsey entwickelt [63, 64]. Eine breite Anwendung wurde allerdings erst seit etwa fünf bis zehn Jahren möglich, weil einerseits die zur Verfügung stehenden Rechenleistungen ein entsprechendes Niveau erreichen und andererseits Schwierigkeiten bei der Anwendung der Theorie gelöst werden mußten [65].

Die treibende Kraft für den enormen Entwicklungssprung, den die quantenmechanischen Berechnungsmethoden magnetischer Eigenschaften in den letzten Jahren gemacht haben, stellt sicherlich die Möglichkeit der Berechnung der chemischen Verschiebung der NMR-Spektroskopie dar und die damit verbundenen Möglichkeiten zur Verbesserung der Strukturaufklärung von Molekülen. Entsprechend des hohen Stellenwerts der NMR-Spektroskopie in der Chemie wurden dafür zahlreiche Methoden entwickelt (z. B. GIAO [66, 67, 68, 69], IGLO [70, 71], CSGT [72], IGAIM [73]). Die Möglichkeit, aus den magnetischen Eigenschaften physikalische und chemische Aussagen abzuleiten, hat bislang allerdings erst wenig Beachtung erlangt.

Mit Hilfe der Methoden zur Berechnung der chemischen Verschiebung ist es bereits möglich, Moleküle und Übergangszustände hinsichtlich elektronischer Delokalisierung zu charakterisieren, wie in [74] demonstriert. Dies ist damit zu erklären, daß die chemische Verschiebung abhängig von im Molekül induzierbaren Wirbelströmen und der dadurch erzeugten magnetischen Ab- beziehungsweise Entschirmung ist. Ausgedehnte delokalisierte Systeme, in denen leicht Ströme induziert werden können, üben somit einen charakteristischen Einfluß auf die chemische Verschiebung aus. Die Anwendung dieser Methode ist jedoch dadurch beschränkt, daß die Anwesenheit von Protonen erforderlich ist, die quasi als „Meßsonden“ fungieren. Eine Verbesserung wird erzielt, wenn nicht die chemische Verschiebung verwendet wird, sondern wenn direkt die induzierten Wirbelströme dargestellt werden wie in [75] gezeigt. Die Schlüsselrolle bei diesem Ansatz spielt die induzierte Stromdichte.

Im folgenden wird zunächst aufgezeigt, warum diese Größe sich so hervorragend dazu eignet, delokalisierte Systeme zu visualisieren. Danach werden die Grundlagen der Berechnung und Darstellung dieser Größe vorgestellt und schließlich werden Ergebnisse von Modellsystemen und später auch von komplexeren Molekülen und Übergangszuständen interpretiert.

4.2 Theorieteil

4.2.1 Berechnung der induzierten Stromdichte

Analog zu der zentralen Rolle, die die Elektronendichte bei der Berechnung elektrischer Eigenschaften in molekularen Systemen spielt, stellt die induzierte Stromdichte die für die magnetischen Eigenschaften entscheidende Größe dar. Die Stromdichte gibt Auskunft darüber, in welcher Weise das System auf ein angelegtes Magnetfeld reagiert. Es handelt sich dabei um ein divergenzloses [76, 77], also quellen- und senkenfreies Vektorfeld. Folge der Divergenzlosigkeit ist, daß alle auftretenden Ströme Wirbel- oder Ringströme darstellen.

Nach den Maxwell'schen Gleichungen wird ein Magnetfeld beziehungsweise die magnetische Flußdichte durch ein sogenanntes Vektorpotential $\vec{\mathbf{A}}$ beschrieben (siehe Gleichung 4.1). Umgekehrt kann ein zu einem Magnetfeld gehöriges Vektorpotential nach Gleichung 4.2 bestimmt werden¹.

$$\vec{\mathbf{B}} = \nabla \times \vec{\mathbf{A}} \quad (4.1)$$

$$\vec{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} \vec{\mathbf{B}} \times \vec{\mathbf{r}} \quad (4.2)$$

Es besteht allerdings weitere Freiheit in der Wahl des Vektorpotentials, da

$$\vec{\mathbf{B}} = \nabla \times (\vec{\mathbf{A}} + \lambda \nabla f) = \nabla \times \vec{\mathbf{A}} \quad (4.3)$$

für beliebige Skalare λ und beliebige skalare Funktionen f gilt. So erfüllt zum Beispiel auch die Gleichung 4.4 die Bedingungen für ein Vektorpotential des Magnetfeldes $\vec{\mathbf{B}}$.

$$\vec{\mathbf{A}} = \frac{1}{2} \vec{\mathbf{B}} \times (\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{R}}) \quad (4.4)$$

$\vec{\mathbf{R}}$ ist der sogenannte „Eichursprung“. Die Wahl dieses Vektors beeinflusst die induzierte Stromdichte nicht, solange mit einem vollständigen Basissatz gerechnet wird, was allerdings in der Praxis quasi nie der Fall ist. Dementsprechend wurden Methoden zur Wahl des Eichursprungs entwickelt, die es erlauben, auch bei begrenzten Basissätzen magnetische Eigenschaften mit relativ geringem Aufwand möglichst genau zu berechnen.

Die quantenmechanische Gleichung zur Berechnung der induzierten Stromdichte $\vec{\mathbf{J}}^{(1)}$ wird nach einer Störungsrechnung erster Ordnung erhalten und lautet in vektorieller Form [78, 72]:

$$\vec{\mathbf{J}}^{(1)} = -i \left(\frac{eh}{2m_e} \right) \sum_{n=1}^N (a_n - a_n^*) (\Psi_n \nabla \Psi_0 - \Psi_0 \nabla \Psi_n) - \frac{e^2}{m_e} \vec{\mathbf{A}} \rho \quad (4.5)$$

¹ $\vec{\mathbf{r}}$ bezeichnet darin den Ortsvektor.

Die Summation läuft über alle Lösungen der Schrödinger-Gleichung für das ungestörte System. Die Ψ_n sind die entsprechenden Wellenfunktionen, $\rho = \Psi_0^2$ ist die Elektronendichte im ungestörten System. Die Koeffizienten a_n werden durch Anwendung der Störungstheorie mit dem Magnetfeld als Störung erhalten. Der Störoperator lautet $\hat{H}_z^{(1)} = B \cdot \vec{l}_z$ für ein homogenes Feld in z-Richtung mit dem Betrag der magnetischen Flußdichte B . Die Korrektur der Wellenfunktion erster Ordnung wird nach Gleichung 4.6 bestimmt:

$$\Psi^{(1)} = \sum_{n=1}^N a_n \Psi_n = \sum_{n=1}^N \frac{\langle \Psi_n | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_n} \Psi_n \quad (4.6)$$

Die induzierte Stromdichte $\vec{J}^{(1)}$ kann in zwei Terme aufgespalten werden. $\vec{J}_d^{(1)}$ bezeichnet die diamagnetische Stromdichte während $\vec{J}_p^{(1)}$ für die paramagnetische Stromdichte steht:

$$\vec{J}_d^{(1)} = -\frac{e^2}{m_e} \vec{A} \rho \quad (4.7)$$

$$\vec{J}_p^{(1)} = -i \left(\frac{e\hbar}{2m_e} \right) \sum_{n=1}^N (a_n - a_n^*) (\Psi_n \nabla \Psi_0 - \Psi_0 \nabla \Psi_n) \quad (4.8)$$

Während $\vec{J}^{(1)}$ bei Verwendung einer vollständigen Basis vom Eichursprung unabhängig ist, sind dies die einzelnen Summanden $\vec{J}_d^{(1)}$ und $\vec{J}_p^{(1)}$ nicht. Insofern ist die einzelne Betrachtung dieser Größen nur dann physikalisch sinnvoll, wenn eine davon verschwindet.

4.2.1.1 Die CSGT-Methode

Zur Berechnung der induzierten Stromdichte werden in der Praxis Näherungsmethoden angewandt, beispielsweise die Hartree-Fock- oder die Dichtefunktional-Theorie. Dabei wird die CPHF- (coupled-perturbed Hartree-Fock) beziehungsweise für reine DFT-Verfahren die CPKS-Theorie (coupled-perturbed Kohn-Sham) angewendet [78, 72, 79]. Für Hybrid-Methoden, wie zum Beispiel Becke3LYP, können durch Einführung von Parametern dieselben Gleichungen verwendet werden [79].

Um auch mit unvollständigen Basissätzen brauchbare Ergebnisse zu erhalten, sind mehrere Methoden entwickelt worden, den Eichursprung während der Rechnung so zu wählen, daß sie Ergebnisse schon bei kleinen Basissätzen nahe an die theoretischen Werte für eine vollständige Basis heranreichen. Das in dieser Arbeit dazu verwendete Verfahren ist die CSGT-Methode (continuous set of gauge transformations) [72]. Diese

Methode erreicht ihre Genauigkeit, indem für jeden Punkt im Raum eine Transformation des Eichursprungs durchgeführt wird. Dazu wird eine Funktion $d(\vec{r})$ eingeführt, die die Verschiebung des Eichursprungs angibt und definiert ist als Funktion der Ortsvektoren im Raum \vec{r} .

Im Zuge der Anwendung der CPHF/CPKS-Theorie werden aus den Orbitalen ψ_i die Funktionen ψ_i^L und ψ_i^P gebildet [79]. Die Stromdichte läßt sich dann bei einem magnetischen Feld, das in x-Richtung angelegt wird, mit folgender Gleichung berechnen [72]:

$$\begin{aligned} \vec{J}^{(1)}(\vec{r}) = & \frac{1}{c} \sum_{i=1}^{n/2} B \left[\psi_i^* \hat{p} \psi_i^{L_x} + \psi_i^{L_x*} \hat{p} \psi_i - d_y(\vec{r}) (\psi_i^* \hat{p} \psi_i^{P_z} + \psi_i^{P_z*} \hat{p} \psi_i) \right. \\ & \left. + d_z(\vec{r}) (\psi_i^* \hat{p} \psi_i^{P_y} + \psi_i^{P_y*} \hat{p} \psi_i) \right] - \vec{B}(\vec{r} - d(\vec{r})) \rho(\vec{r}) \end{aligned} \quad (4.9)$$

n bezeichnet darin die Anzahl der Elektronen des Systems, ferner gilt $\hat{p} = -i\nabla$. Für die Wahl der Verschiebungsfunktion $d(\vec{r})$ wird die Gewichtungsfunktion gewählt, die in Beckes Algorithmus zur numerischen Mehrzentrenintegration [79, 80] zum Einsatz kommt. Mit Hilfe dieser Funktion wird erreicht, daß der Eichursprung einerseits an den Atomkernen einen vorgegebenen Wert annimmt und sich andererseits kontinuierlich bei Veränderung der Raumposition ändert. Es ist zudem immer sichergestellt, daß die Eichursprungsverschiebung normalisiert ist [79].

4.2.2 Bedeutung der induzierten Stromdichte

Existiert im Molekül ein Bereich, über den Elektronen delokalisiert sind, so wird sich dort leichter ein Strom induzieren lassen als in anderen Bereichen des Moleküls. Diese Idee liegt dem Pauling-London-Pople-Ringstrom-Modell [81, 67] beziehungsweise dem revidierten London-Modell [82] zugrunde. Diese Modelle besagen, daß in Aromaten ein diamagnetischer Ringstrom induziert wird, der die chemische Verschiebung der aromatischen Protonen erklärt.

Pauling stellte als erster dieses Modell auf, um die magnetische Anisotropie der Aromaten zu erklären, er benutzte allerdings noch nicht den Terminus „Ringstrom“. Eine quantitative Abschätzung des Effekts stützte die Theorie [81]. London führte den Begriff „interatomare Ströme“ ein [67] und Pople entwickelte das Modell weiter [83]. Er benannte die interatomaren Ströme in „Ringströme“ um und wandte das Modell zur Erklärung der NMR-chemischen Verschiebung der aromatischen Protonen an [84, 85, 86].

In jüngster Zeit ist die Gültigkeit des Modells noch eingehender untersucht worden [87, 88, 89, 82, 90, 91]. Insbesondere ist die Frage von Interesse, ob für den

Ringstrom nur π -Orbitale verantwortlich sind, oder ob σ -Orbitale auch einen entscheidenden Beitrag dazu leisten [82, 90]. Während beim Benzol die Meinungen auseinandergehen [82, 91], läßt sich für das Cyclopropenylum-Kation zeigen, daß der Beitrag der σ -Orbitale zum Ringstrom deutlich überwiegt [90].

Weitere Methoden zur Bestimmung von Aromatizität bedienen sich physikalischer Größen, die von der induzierten Stromdichte abgeleitet werden können. Dazu zählt zum Beispiel die magnetische Suszeptibilität χ .

Dauben et al. zeigten, daß cyclische Delokalisierung in molekularen Systemen zu einer Exaltation der magnetischen Suszeptibilität führt [92, 93, 94]. In aromatischen Verbindungen ist χ kleiner als in entsprechenden nichtaromatischen Analoga, wie zum Beispiel im Vergleich von Benzol mit Fulven demonstriert wurde [94].

Eine weitere Methode (Nucleus-Independent Chemical Shifts, NICS), cyclische Delokalisierung zu detektieren, wurde von Schleyer vorgestellt [95]. Hierbei wird die chemische Verschiebung im Inneren eines (aromatischen) Rings berechnet. Das Ergebnis ist von der Orientierung eines eventuell vorhandenen Ringstroms abhängig: ein diamagnetischer Strom führt zu einer Hochfeld-, ein paramagnetischer Strom zu einer Tieffeldverschiebung. Gegenüber der direkten Betrachtung der induzierten Stromdichte haben diese Verfahren alle den Nachteil, daß das Molekül als Ganzes betrachtet werden muß und somit keine Aussage über einzelne Struktureinheiten möglich ist. Ein weiterer schwerwiegender Nachteil ist, daß einige Parameter (Wahl einer Bezugsebene oder eines Bezugspunktes) in die Berechnung eingehen.

4.2.3 Darstellung der induzierten Stromdichte

Da die induzierte Stromdichte eine so wichtige Größe bei der Untersuchung von Systemen mit delokalisierten Elektronen darstellt, hat es einige Versuche gegeben, sie zu visualisieren und zu interpretieren. Erste Arbeiten zu diesem Thema sind von Lipscomb publiziert worden [96, 78, 97, 98, 99].

Die Visualisierung von Vektorfeldern stellt allerdings eine nicht triviale Aufgabe dar. Will man alle Vektoren in die Abbildung aufnehmen, so wird das resultierende Bild zwangsläufig unübersichtlich. Demzufolge werden meistens nur die Vektoren dargestellt, die in einer bestimmten Ebene liegen. Die Wahl dieser Ebene gestaltet sich als nicht trivial. Bei planaren Aromaten beispielsweise kann nicht die Molekülebene gewählt werden, da dann die Beiträge der π -Elektronen zur Stromdichte gerade verschwinden. Es wird deshalb eine Ebene parallel und mit einem bestimmten Abstand zur Molekülebene gewählt. Nichtplanare Moleküle lassen sich mit dieser Darstellungsweise überhaupt nicht sinnvoll untersuchen.

Die Nachteile des oben skizzierten Verfahrens sind offensichtlich. Zum einen ist die induzierte Stromdichte von der Stärke des Magnetfeldes und der relativen Orientierung

zum Molekül abhängig, zum anderen muß man sich auf die Darstellung einer Ebene beschränken, deren Wahl mehr oder weniger willkürlich erfolgen muß.

Alternativ dazu sind topologische Analysen des Stromdichtevektorfeldes durchgeführt worden [76]. Mit Hilfe dieser Methode werden kritische Punkte des Vektorfeldes erkannt und dargestellt. Allerdings ist das Verfahren wenig dazu geeignet, in Molekülen delokalisierte Bereiche auszumachen. Zudem ist immer noch die Wahl des Magnetfeldes erforderlich.

Eine gänzlich andere Herangehensweise reduziert das Problem der Darstellung des Vektorfeldes auf die Darstellung eines Skalarfeldes [75]. Dazu ist zunächst aus den Stromdichtevektorfeldern $\vec{\mathbf{J}}_x^{(1)}$, $\vec{\mathbf{J}}_y^{(1)}$ und $\vec{\mathbf{J}}_z^{(1)}$, die bei Anlegen eines Magnetfeldes in x-, y- beziehungsweise z-Richtung resultieren, ein Tensorfeld zu bilden:

$$\mathbf{T}^{(1)} = \begin{pmatrix} j_{xx} & j_{yx} & j_{zx} \\ j_{xy} & j_{yy} & j_{zy} \\ j_{xz} & j_{yz} & j_{zz} \end{pmatrix} \quad (4.10)$$

Die Stromdichtevektorfelder können aus dem Stromdichtetensorfeld² durch Multiplikation mit dem Magnetfeld erhalten werden:

$$\vec{\mathbf{J}}^{(1)} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \vec{\mathbf{B}} \quad (4.11)$$

Aus dem Tensorfeld kann durch Berechnung der Anisotropie $\Delta\mathbf{T}^{(1)}$ der einzelnen Tensoren ein Skalarfeld erhalten werden:

$$\Delta\mathbf{T}^{(1)} = \left[\frac{2}{15} [(j_{xx} - j_{yy})^2 + (j_{yy} - j_{zz})^2 + (j_{zz} - j_{xx})^2] + \frac{1}{5} [(j_{xy} + j_{yx})^2 + (j_{yz} + j_{zy})^2 + (j_{zx} + j_{xz})^2] \right]^{0.5} \quad (4.12)$$

Die Anisotropie der induzierten Stromdichte (AIS) ist eine vom Magnetfeld unabhängige und skalare Größe und kann einfach und übersichtlich als Isooberfläche dargestellt werden. Die Wahl von Parametern wie Magnetfeld und Darstellungsebene entfallen somit.

Im Zuge der vorliegenden Arbeit wurde diese Methode ausgewählt. Zusätzlich zu der Isooberfläche werden in den folgenden Abbildungen teilweise die auf der Isooberfläche liegenden Stromdichtevektoren dargestellt. Dadurch wird es möglich, auch die Richtung von induzierten Strömen zu bestimmen. Im Gegensatz zu den bekannten Verfahren wird damit die Auswahl der dargestellten Stromdichtevektoren nicht anhand

²Die Bezeichnung des Tensorfeldes als „Stromdichtetensorfeld“ ist streng genommen nicht ohne weiteres zulässig, da die physikalische Bedeutung dieser Größe nicht derjenigen der Stromdichte entspricht. Die Namensgebung wurde aber dennoch gewählt, da sie auch in der Literatur mehrfach zu finden ist.

einer mehr oder weniger willkürlich gewählten Ebene, sondern anhand einer bestimmten Anisotropie der Stromdichtetensoren getroffen. Dieses Kriterium sollte zu einer sinnvolleren Auswahl führen.

4.2.4 Quantitative Beschreibung der Anisotropie

Die Anisotropie einer durch einen Tensor zweiter Stufe beschreibbaren physikalischen Größe stellt eine Größe dar, über die eine Ordnungsrelation definiert werden kann. Tensoren können somit anhand ihrer Anisotropie verglichen werden. Die Anisotropie muß sich deshalb auf die Menge der reellen Zahlen oder eine Teilmenge davon³ abbilden lassen. Wie eine derartige Abbildungsfunktion aussehen kann, soll in diesem Abschnitt hergeleitet werden.

Zunächst ist dazu die Überlegung anzustellen, wie ein isotroper Tensor $\mathbf{T}_{iso}^{(1)}$ auszusehen hat. Isotropes Verhalten einer physikalischen Größe bedeutet, daß die Messung dieser Größe unabhängig von der Orientierung zu dem gleichen Resultat führt. Im Speziellen muß bei der induzierten Stromdichte ein Experiment betrachtet werden, bei dem ein Magnetfeld in beliebiger Richtung angelegt wird und die Stromdichte in Richtung dieses Feldes, also der Betrag der senkrechten Projektion des Stromdichtevektors auf den Magnetfeldvektor, gemessen wird. Eine Änderung der Orientierung des Magnetfeldes $\vec{\mathbf{B}}$ ändert bei magnetisch isotropen Systemen nicht die auf diese Weise gemessene Stromdichte. Normiert man die Stromdichte zusätzlich auf den Betrag des angelegten Magnetfeldes, so kann noch allgemeiner formuliert werden, daß die so entstehende Größe $j_{\vec{\mathbf{B}}}^{(1)}$ bei beliebigen Magnetfeldern genau dann konstant ist, wenn das System isotrop ist.

$j_{\vec{\mathbf{B}}}^{(1)}$ kann durch Anwendung des Skalarproduktes gebildet werden. Es gilt folgende Beziehung:

$$j_{\vec{\mathbf{B}}}^{(1)} = \frac{(\mathbf{T}^{(1)} \cdot \vec{\mathbf{B}}) \cdot \vec{\mathbf{B}}}{|\vec{\mathbf{B}}|^2} \quad (4.13)$$

Die Bedingung für einen isotropen Tensor lautet somit:

$$\begin{aligned} j_{\vec{\mathbf{B}}}^{(1)} &= \frac{(\mathbf{T}^{(1)} \cdot \vec{\mathbf{B}}) \cdot \vec{\mathbf{B}}}{|\vec{\mathbf{B}}|^2} = \text{const.} \\ &= \frac{\sum_{q=x,y,z} b_q \sum_{r=x,y,z} b_r j_{qr}}{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2} \end{aligned} \quad (4.14)$$

³Da kein Tensor „weniger anisotrop“ als ein isotroper Tensor (ein Tensor mit Anisotropie Null) sein kann, ist die Wertemenge der Anisotropie die Menge der positiven reellen Zahlen einschließlich Null.

$$\begin{aligned}
&= \frac{j_{xx}b_x^2 + j_{yy}b_y^2 + j_{zz}b_z^2}{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2} \\
&+ \frac{b_x b_y (j_{xy} + j_{yx}) + b_y b_z (j_{yz} + j_{zy}) + b_z b_x (j_{zx} + j_{xz})}{b_x^2 + b_y^2 + b_z^2} \quad (4.15)
\end{aligned}$$

Durch Koeffizientenvergleich kann leicht erkannt werden, daß der Ausdruck 4.15 nur dann konstant ist, wenn folgende Bedingungen erfüllt sind:

$$j_{xx} = j_{yy} = j_{zz} \quad (4.16)$$

$$j_{xy} + j_{yx} = 0 \Rightarrow j_{xy} = -j_{yx} \quad (4.17)$$

$$j_{yz} + j_{zy} = 0 \Rightarrow j_{yz} = -j_{zy} \quad (4.18)$$

$$j_{zx} + j_{xz} = 0 \Rightarrow j_{zx} = -j_{xz} \quad (4.19)$$

Ein isotroper Tensor hat damit folgende Gestalt:

$$\mathbf{T}_{iso}^{(1)} = \begin{pmatrix} j_1 & j_2 & j_3 \\ -j_2 & j_1 & j_4 \\ -j_3 & -j_4 & j_1 \end{pmatrix} \quad (4.20)$$

Abweichungen von dieser Gestalt führen zu einer Erhöhung der Anisotropie. Um diesen Effekt zu quantifizieren, wird analog zur Berechnung gemittelter Fehler das quadratische Mittel der Summen $(j_{xx} - j_{yy})$, $(j_{yy} - j_{zz})$, $(j_{zz} - j_{xx})$, $(j_{xy} + j_{yx})$, $(j_{yz} + j_{zy})$ und $(j_{zx} + j_{xz})$ gebildet:

$$\begin{aligned}
\Delta \mathbf{T}^{(1)} &= [k_1[(j_{xx} - j_{yy})^2 + (j_{yy} - j_{zz})^2 + (j_{zz} - j_{xx})^2] + \\
&\quad k_2[(j_{xy} + j_{yx})^2 + (j_{yz} + j_{zy})^2 + (j_{zx} + j_{xz})^2]]^{0.5} \quad (4.21)
\end{aligned}$$

Jede dieser sechs Summen verschwindet bei einem isotropen Tensor, womit die Bedingung erfüllt ist, daß isotropen Tensoren die Anisotropie Null zugeordnet wird.

In der Gleichung 4.21 treten zwei Koeffizienten k_1 und k_2 auf. Aufgrund der bisherigen Betrachtungen kann nicht entschieden werden, zu welchem Anteil die beiden verschiedenen Arten von Summen in die Mittelwertbildung eingehen. Deshalb werden k_1 und k_2 als Platzhalter dafür verwendet. Zur Berechnung dieser Koeffizienten ist eine weitere Forderung, die an eine vernünftige Wahl der Anisotropiefunktion gestellt werden muß, zu formulieren. Diese Forderung beruht darauf, daß eine Drehung des Koordinatensystems den Betrag einer physikalischen Größe nicht ändern darf. Dementsprechend muß auch die Anisotropie eines Tensors zweiter Stufe bezüglich einer solchen Koordinatentransformation invariant sein.

Die Komponenten eines Tensors zweiter Stufe sind im allgemeinen nicht invariant bei Drehung des Koordinatensystems. Zur Herleitung des Transformationsgesetzes

für Tensoren zweiter Stufe muß die orthogonale Drehungsmatrix \mathbf{D} eingeführt werden [100]. \mathbf{D} hat die Eigenschaft

$$\mathbf{D}^{-1} = \mathbf{D}^T \quad (4.22)$$

Elemente $d_{\mu\nu}$ von \mathbf{D} sind die Richtungskosinusse der Winkel zwischen den alten und neuen Koordinatenachsen. Aus der Orthogonalität der Drehungsmatrix \mathbf{D} , d.h. aus

$$\mathbf{D}\mathbf{D}^T = \mathbf{D}^T\mathbf{D} = \mathbf{E} \quad (4.23)$$

folgt für ihre Elemente:

$$\sum_{q=x,y,z} d_{\mu q} d_{\nu q} = \delta_{\mu\nu} \quad \text{und} \quad \sum_{r=x,y,z} d_{r\mu} d_{r\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (\mu, \nu \in \{x, y, z\}) \quad (4.24)$$

Die Gleichungen 4.24 besagen, daß die Zeilen- und Spaltenvektoren der Matrix \mathbf{D} orthonormiert sind.

Die Transformation des Koordinatensystems wirkt sich in der gewohnten Weise auf das Magnetfeld $\vec{\mathbf{B}}$ und die vektorielle Stromdichte $\vec{\mathbf{J}}^{(1)}$ aus, indem die transformierten Größen $\vec{\mathbf{B}}'$ und $\vec{\mathbf{J}}^{(1)'}$ durch Multiplikation der Drehungsmatrix \mathbf{D} mit den ursprünglichen Größen gebildet werden:

$$\vec{\mathbf{B}}' = \mathbf{D} \cdot \vec{\mathbf{B}} \quad \vec{\mathbf{J}}^{(1)'} = \mathbf{D} \cdot \vec{\mathbf{J}}^{(1)} \quad (4.25)$$

Da für den transformierten Tensor $\mathbf{T}^{(1)'}$ analog zu $\vec{\mathbf{J}}^{(1)} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \vec{\mathbf{B}}$

$$\vec{\mathbf{J}}^{(1)'} = \mathbf{T}^{(1)'} \cdot \vec{\mathbf{B}}' \quad (4.26)$$

gelten soll, folgt zusammen mit den Gleichungen 4.25:

$$\mathbf{D} \cdot \vec{\mathbf{J}}^{(1)} = \mathbf{T}^{(1)'} \cdot \mathbf{D} \cdot \vec{\mathbf{B}} \quad (4.27)$$

Durch Multiplikation mit \mathbf{D}^{-1} von links erhält man:

$$\vec{\mathbf{J}}^{(1)} = \left(\mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{T}^{(1)'} \cdot \mathbf{D} \right) \cdot \vec{\mathbf{B}} \quad (4.28)$$

Durch Vergleich mit der Beziehung $\vec{\mathbf{J}}^{(1)} = \mathbf{T}^{(1)} \cdot \vec{\mathbf{B}}$ kann das Transformationsgesetz für Tensoren zweiter Stufe formuliert werden:

$$\mathbf{D}^{-1} \cdot \mathbf{T}^{(1)'} \cdot \mathbf{D} = \mathbf{T}^{(1)} \quad \text{bzw.} \quad \mathbf{T}^{(1)'} = \mathbf{D} \cdot \mathbf{T}^{(1)} \cdot \mathbf{D}^{-1} \quad (4.29)$$

Es muß nun gezeigt werden, daß die Anisotropie nach Gleichung 4.21 der Tensoren $\mathbf{T}^{(1)}$ und $\mathbf{T}^{(1)'}$ gleich ist. Für $\mathbf{T}^{(1)'}$ und $\Delta\mathbf{T}^{(1)'}$ erhält man zunächst:

$$\mathbf{T}^{(1)'} = (j'_{\mu\nu} = \sum_{q=x,y,z} d_{\mu q} \sum_{r=x,y,z} j_{qr} d_{\nu r}) \quad (4.30)$$

$$\Delta\mathbf{T}^{(1)'} = \sqrt{k_1(F_{xy} + F_{yz} + F_{zx}) + k_2(G_{xy} + G_{yz} + G_{zx})} \quad (4.31)$$

mit den Abkürzungen $F_{\mu\nu}$, $f_{\mu\nu qr}$, $G_{\mu\nu}$ und $g_{\mu\nu qr}$:

$$F_{\mu\nu} = (j'_{\mu\mu} - j'_{\nu\nu})^2 = \left(\sum_{q=x,y,z} \sum_{r=x,y,z} f_{\mu\nu qr} \cdot j_{qr} \right)^2 \quad (4.32)$$

$$f_{\mu\nu qr} = d_{\mu q} d_{\mu r} - d_{\nu q} d_{\nu r} \quad (4.33)$$

$$G_{\mu\nu} = (j'_{\mu\nu} + j'_{\nu\mu})^2 = \left(\sum_{q=x,y,z} \sum_{r=x,y,z} g_{\mu\nu qr} \cdot j_{qr} \right)^2 \quad (4.34)$$

$$g_{\mu\nu qr} = d_{\mu q} d_{\nu r} + d_{\nu q} d_{\mu r} \quad (4.35)$$

Die Quadrate $F_{\mu\nu}$ und $G_{\mu\nu}$ zerfallen nach dem Ausmultiplizieren in jeweils 81 Summanden mit verschiedenen Faktoren $j_{qr} j_{st}$ ⁴. Werden die entstehenden Terme nach den Faktoren $j_{qr} j_{st}$ sortiert, so erhält man:

$$\begin{aligned} \left(\Delta \mathbf{T}^{(1)'} \right)^2 &= \sum_{q=x,y,z} \sum_{r=x,y,z} \sum_{s=x,y,z} \sum_{t=x,y,z} \\ &\quad \left[2k_1 (d_{xq} d_{xr} d_{xs} d_{xt} + d_{yq} d_{yr} d_{ys} d_{yt} + d_{zq} d_{zr} d_{zs} d_{zt}) \right. \\ &\quad - k_1 (d_{xq} d_{xr} d_{ys} d_{yt} + d_{xq} d_{xr} d_{zs} d_{zt} + d_{yq} d_{yr} d_{xs} d_{xt} \\ &\quad + d_{yq} d_{yr} d_{zs} d_{zt} + d_{zq} d_{zr} d_{xs} d_{xt} + d_{zq} d_{zr} d_{ys} d_{yt}) \\ &\quad + k_2 (d_{xq} d_{yr} d_{xs} d_{yt} + d_{xq} d_{yr} d_{ys} d_{xt} + d_{yq} d_{xr} d_{xs} d_{yt} + d_{yq} d_{xr} d_{ys} d_{xt} \\ &\quad + d_{yq} d_{zr} d_{ys} d_{zt} + d_{yq} d_{zr} d_{zs} d_{yt} + d_{zq} d_{yr} d_{ys} d_{zt} + d_{zq} d_{yr} d_{zs} d_{yt} \\ &\quad \left. + d_{zq} d_{xr} d_{zs} d_{xt} + d_{zq} d_{xr} d_{xs} d_{zt} + d_{xq} d_{zr} d_{zs} d_{xt} + d_{xq} d_{zr} d_{xs} d_{zt}) \right] j_{qr} j_{st} \end{aligned} \quad (4.36)$$

Wird $k_2 = \frac{3}{2}k_1$ gewählt, so läßt sich Gleichung 4.36 auf folgende Weise faktorisieren:

$$\begin{aligned} \left(\Delta \mathbf{T}^{(1)'} \right)^2 &= \sum_{q=x,y,z} \sum_{r=x,y,z} \sum_{s=x,y,z} \sum_{t=x,y,z} \\ &\quad \left(-k_1 \sum_{i=x,y,z} d_{iq} d_{ir} \sum_{i=x,y,z} d_{is} d_{it} \right. \\ &\quad + \frac{3}{2}k_1 \sum_{i=x,y,z} d_{iq} d_{is} \sum_{i=x,y,z} d_{ir} d_{it} \\ &\quad \left. + \frac{3}{2}k_1 \sum_{i=x,y,z} d_{iq} d_{it} \sum_{i=x,y,z} d_{ir} d_{is} \right) j_{qr} j_{st} \end{aligned} \quad (4.37)$$

Die Indices q , r , s und t treten in zehn verschiedenen Klassen von Kombinationen auf, die sich darin unterscheiden, welche und wieviele Indices einander gleich sind.

⁴Die Kommutativität der Multiplikation soll zunächst in den Termen $j_{qr} j_{st}$ unbeachtet bleiben, da die folgende Ableitung dadurch einfacher wird.

Paarweise verschiedene Indices sollen im folgenden mit den Buchstaben α , β und γ bezeichnet werden. Dann lauten die zehn verschiedenen Kombinationsmöglichkeiten:

$$\begin{aligned}
 & j_{\alpha\alpha}j_{\alpha\alpha} \\
 & j_{\alpha\alpha}j_{\alpha\beta} \quad j_{\alpha\alpha}j_{\beta\alpha} \\
 & j_{\alpha\alpha}j_{\beta\beta} \quad j_{\alpha\beta}j_{\alpha\beta} \quad j_{\alpha\beta}j_{\beta\alpha} \\
 & j_{\alpha\beta}j_{\alpha\gamma} \quad j_{\beta\alpha}j_{\gamma\alpha} \quad j_{\alpha\beta}j_{\gamma\alpha} \quad j_{\alpha\alpha}j_{\beta\gamma}
 \end{aligned} \tag{4.38}$$

Nach den Gleichungen 4.24 werden die innerhalb der Klammer stehenden Summenausdrücke in Gleichung 4.37 entweder 0 oder 1. Tabelle 4.1 listet die in den zehn verschiedenen Fällen entstehenden Vorfaktoren der Terme $j_{qr}j_{st}$ auf.

Tabelle 4.1: Auswertung der 81 Summanden von Gleichung 4.37 unter Berücksichtigung der zehn prinzipiellen Möglichkeiten (siehe 4.38).

Term	$-k_1 \cdot \delta_{qr} \cdot \delta_{st} + \frac{3}{2}k_1 \cdot \delta_{qs} \cdot \delta_{rt} + \frac{3}{2}k_1 \cdot \delta_{qt} \cdot \delta_{rs}$	=
$j_{\alpha\alpha}j_{\alpha\alpha}$	$-k_1 \cdot 1 \cdot 1 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 1 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 1$	$= 2k_1$
$j_{\alpha\alpha}j_{\alpha\beta}$	$-k_1 \cdot 1 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 1$	$= 0$
$j_{\alpha\alpha}j_{\beta\alpha}$	$-k_1 \cdot 1 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 1 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 0$	$= 0$
$j_{\alpha\alpha}j_{\beta\beta}$	$-k_1 \cdot 1 \cdot 1 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0$	$= -k_1$
$j_{\alpha\beta}j_{\alpha\beta}$	$-k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 1 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0$	$= \frac{3}{2}k_1$
$j_{\alpha\beta}j_{\beta\alpha}$	$-k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 1$	$= \frac{3}{2}k_1$
$j_{\alpha\beta}j_{\alpha\gamma}$	$-k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0$	$= 0$
$j_{\beta\alpha}j_{\gamma\alpha}$	$-k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 1 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0$	$= 0$
$j_{\alpha\beta}j_{\gamma\alpha}$	$-k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 1 \cdot 0$	$= 0$
$j_{\alpha\alpha}j_{\beta\gamma}$	$-k_1 \cdot 1 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0 + \frac{3}{2}k_1 \cdot 0 \cdot 0$	$= 0$

Multipliziert man Gleichung 4.21 aus, so erhält man:

$$\begin{aligned}
 \left(\Delta \mathbf{T}^{(1)}\right)^2 &= 2k_1 (j_{xx}^2 + j_{yy}^2 + j_{zz}^2) \\
 &\quad -k_1 (j_{xx}j_{yy} + j_{yy}j_{zz} + j_{zz}j_{xx} + j_{yy}j_{xx} + j_{zz}j_{yy} + j_{xx}j_{zz}) \\
 &\quad + \frac{3}{2}k_1 (j_{xy}^2 + j_{yx}^2 + j_{yz}^2 + j_{zy}^2 + j_{zx}^2 + j_{xz}^2) \\
 &\quad + \frac{3}{2}k_1 (j_{xy}j_{yx} + j_{yz}j_{zy} + j_{zx}j_{xz} + j_{yx}j_{xy} + j_{zy}j_{yz} + j_{xz}j_{zx})
 \end{aligned} \tag{4.39}$$

Ein Koeffizientenvergleich mit den Termen aus Tabelle 4.1 zeigt, daß die Anisotropie

bei dem für k_1 und k_2 gewählten Verhältnis bezüglich der Rotation des Koordinatensystems invariant bleibt⁵.

Der Koeffizient k_1 bleibt im Prinzip frei wählbar, er muß aber selbstverständlich, um die Vergleichbarkeit von Anisotropiewerten zu ermöglichen, auf einen festen Wert gesetzt werden. Bei der üblichen Definition des quadratischen Mittels

$$\sqrt{\frac{1}{n} (a_1^2 + a_2^2 + \dots + a_n^2)}$$

gilt die Randbedingung, daß das quadratische Mittel 1 ergibt, wenn alle gemittelten Werte ebenfalls 1 sind. Analog wurde im vorliegenden Fall $k_1 = \frac{2}{15}$ gewählt, da

$$\sqrt{\frac{2}{15} \cdot (1 + 1 + 1) + \frac{3}{2} \cdot \frac{2}{15} \cdot (1 + 1 + 1)} = 1$$

gilt.

Bei Betrachtung von Systemen mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie gelten die folgenden Randbedingungen:

$$j_{xx} = j_{yy} \quad (4.40)$$

$$j_{xy} + j_{yx} = 0 \Rightarrow j_{xy} = -j_{yx} \quad (4.41)$$

$$j_{yz} + j_{zy} = 0 \Rightarrow j_{yz} = -j_{zy} \quad (4.42)$$

$$j_{zx} + j_{xz} = 0 \Rightarrow j_{zx} = -j_{xz} \quad (4.43)$$

Die Anisotropiefunktion vereinfacht sich dann zu:

$$\Delta \mathbf{T}^{(1)}_{D_{\infty h}} = \frac{2}{\sqrt{15}} (j_{zz} - j_{xx}) \quad (4.44)$$

Diese Gleichung entspricht bis auf einen Faktor $\frac{2}{\sqrt{15}}$ der in der Literatur häufig für diesen speziellen Fall angegebenen Definition der Anisotropie von $j_{zz} - j_{xx}$.

4.2.5 Die Anisotropie der Stromdichte als Indikator für Ringströme

Die Darstellung einer skalaren Größe anstatt eines Vektorfeldes ist natürlich nur dann von Nutzen, wenn aus der skalaren Größe die gleichen Aussagen abgeleitet werden können. Es ist deshalb zu begründen, warum die AIS eine geeignete Wahl für die

⁵Die erste Zeile aus Gleichung 4.39 entspricht den Termen $j_{\alpha\alpha}j_{\alpha\alpha}$, die zweite Zeile den Termen $j_{\alpha\alpha}j_{\beta\beta}$, die dritte Zeile den Termen $j_{\alpha\beta}j_{\alpha\beta}$ und die vierte Zeile den Termen $j_{\alpha\beta}j_{\beta\alpha}$. Die restlichen Terme aus Tabelle 4.1 tauchen in Gleichung 4.39 wie gefordert nicht auf.

Charakterisierung der magnetischen Eigenschaften und die Visualisierung von delokalisierten Systemen in Molekülen darstellt.

Dazu muß zunächst berücksichtigt werden, daß das Stromdichtevektorfeld ein divergenzloses, also ein quellen- und senkenfreies Vektorfeld ist. Jegliche induzierten Ströme sind somit Ringströme. Die AIS gibt an, wie sehr sich der Charakter dieser Ringströme verändert, wenn sich die Orientierung des Magnetfeldes ändert. Im Falle einer kugelförmigen Elektronenverteilung ist das Tensorfeld der Stromdichte völlig isotrop. Verändert sich die Elektronenverteilung so, daß sich in einer Richtung Ringströme mit einer größeren umschlossenen Fläche oder einer größeren Stromdichte ausbilden können als in anderen Richtungen, so steigt die Anisotropie. Dies führt dazu, daß große Ringströme, die sich beispielsweise über mehrere Atome erstrecken, wie es in Aromaten der Fall ist, zu hohen Anisotropiewerten führen und damit erkannt werden können.

Andere von den Stromdichtetensoren ableitbare skalare Größen eignen sich dagegen weniger für eine Darstellung. Der Betrag der Stromdichte bei einem bestimmten magnetischen Feld ist zum Beispiel deshalb weniger von Nutzen, weil diese Größe einerseits die Wahl eines Magnetfeldes erfordert und andererseits keine Unterscheidung zwischen lokalisierten und delokalisierten Bereichen erlaubt. Die fehlende Sensitivität gegenüber Delokalisierung hat ihre Ursache darin, daß der Betrag der induzierten Ströme hauptsächlich von der Elektronendichte und damit der Nähe zu Bindungen beziehungsweise Atomen abhängt und somit kein gravierender Unterschied zwischen verschiedenen Arten von Bindungen gemacht wird.

4.2.6 Symmetrieeigenschaften der induzierten Stromdichte

Durch einfache Überlegungen läßt sich ausgehend von den Gleichungen 4.5 und 4.12 bestimmen, welche Symmetrie die Isooberfläche der AIS und das Stromdichtevektorfeld haben muß. Dazu werden diamagnetischer und paramagnetischer Anteil getrennt behandelt.

Symmetrie von $\vec{J}_d^{(1)}$: Da im folgenden immer mit nicht genäherten Wellenfunktionen gerechnet wird, ist die Wahl des Eichursprungs frei möglich. Der Einfachheit halber wird der Ursprung des Koordinatensystems als Eichursprung gewählt.

Betrachtet man den diamagnetischen Anteil der Stromdichte (Gleichung 4.7), so fällt auf, daß außer dem Vektorpotential \vec{A} nur skalare Größen auftreten. Von diesen skalaren Größen sind alle außer ρ konstant. Da die Beziehung $\rho = \Psi_0^2$ gilt, ist ρ immer totalsymmetrisch in der Punktgruppe der Wellenfunktion Ψ_0 . Somit wird die Symmetrie von $\vec{J}_d^{(1)}$ nur von der Vektorpotentialfunktion \vec{A}_q bestimmt.

Für ein Magnetfeld, das in z-Richtung orientiert ist, lautet das Vektorpotential \vec{A}_z mit Eichursprung $\vec{R} = \vec{0}$:⁶

$$\vec{A}_z = -y\vec{i} + x\vec{j} \quad (4.45)$$

Die Vektorpotentiale \vec{A}_x und \vec{A}_y können durch zyklische Vertauschung erhalten werden:

$$\vec{A}_x = -z\vec{j} + y\vec{k} \quad (4.46)$$

$$\vec{A}_y = -x\vec{k} + z\vec{i} \quad (4.47)$$

Die Vektorfunktionen $\vec{A}_q, q \in \{x, y, z\}$ sind dadurch gekennzeichnet, daß es sich bei den Funktionswerten um Vektoren handelt, die tangential zu konzentrischen Kreisen um die Koordinatenachse q stehen (sogenannte „curl“-Funktion). Die Symmetrie einer derartigen Funktion entspricht der Symmetrie der Rotation R_q um die Koordinatenachse q .

Weiterhin ist festzustellen, daß \vec{A}_q immer senkrecht auf \vec{B} steht. Da $\vec{J}_d^{(1)}$ sich nur um einen totalsymmetrischen Faktor von \vec{A}_q unterscheidet, gelten beide Aussagen auch für $\vec{J}_d^{(1)}$. Zusammengekommen entsprechen diese den klassischen Vorstellungen von induzierten Strömen.

Symmetrie von $\Delta\mathbf{T}_d^{(1)}$: Die erste Spalte des Tensors $\mathbf{T}_d^{(1)}$ entspricht der vektoriellen Stromdichte als Antwort auf ein Magnetfeld in x-Richtung ($j_{xx}\vec{i} + j_{xy}\vec{j} + j_{xz}\vec{k}$), die zweite und dritte Spalte entsprechend bei einem Magnetfeld in y- beziehungsweise z-Richtung (siehe Gleichung 4.10). Damit können die Elemente des Stromdichtetensors unter Zuhilfenahme der Gleichungen 4.7, 4.45, 4.46 und 4.47 von Hand berechnet werden:

$$\mathbf{T}_d^{(1)} = -\frac{e^2}{m_e}\rho \begin{pmatrix} a_{xx} & a_{yx} & a_{zx} \\ a_{xy} & a_{yy} & a_{zy} \\ a_{xz} & a_{yz} & a_{zz} \end{pmatrix} = -\frac{e^2}{m_e}\rho \begin{pmatrix} 0 & z & -y \\ -z & 0 & x \\ y & -x & 0 \end{pmatrix} \quad (4.48)$$

Nach Gleichung 4.12 folgt für die Anisotropie:

$$\begin{aligned} \Delta\mathbf{T}_d^{(1)} &= \frac{e^2}{m_e}\rho \left[\frac{2}{15}[(0-0)^2 + (0-0)^2 + (0-0)^2] + \right. \\ &\quad \left. \frac{1}{5}[(-z+z)^2 + (-x+x)^2 + (-y+y)^2] \right]^{0.5} = 0 \end{aligned} \quad (4.49)$$

⁶ \vec{i}, \vec{j} und \vec{k} bezeichnen hier und im folgenden die Einheitsvektoren in die positive x-, y-, und z-Richtung.

$\Delta \mathbf{T}_d^{(1)}$ verschwindet überall im Raum, so daß die Anisotropie der Gesamtstromdichte als Summe der Anisotropien von dia- und paramagnetischer Stromdichte geschrieben werden kann, was im allgemeinen nicht möglich ist. Ferner gilt damit

$$\Delta \mathbf{T}^{(1)} = \Delta \mathbf{T}_d^{(1)} + \Delta \mathbf{T}_p^{(1)} = \Delta \mathbf{T}_p^{(1)}, \quad (4.50)$$

so daß nur die paramagnetische Stromdichte zur Anisotropie beiträgt.

Die Information, die die diamagnetische Stromdichte trägt, bezieht sich im wesentlichen auf die Elektronendichte ρ (siehe Gleichung 4.7). Durch die Bildung der Anisotropie kann man sich dieser für die in dieser Arbeit im Vordergrund stehenden Zwecke unerwünschten Information entledigen. Übrig bleibt mit $\Delta \mathbf{T}_p^{(1)}$ eine Größe, die von der Korrektur der Wellenfunktion erster Ordnung $\Psi^{(1)}$ abhängt und somit durch deren Informationsgehalt geprägt ist. Anthropomorph ausgedrückt gibt die Anisotropie der induzierten Stromdichte nur die „Antwort“ der Wellenfunktion auf die Störung durch das Magnetfeld wieder.

Symmetrie von $\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}$: Für die folgenden Betrachtungen wird davon ausgegangen, daß Ψ_0 totalsymmetrisch in einer abelschen Punktgruppe ist. In diesem Fall werden die Koeffizienten a_n in der Linearkombination $\Psi^{(1)}$ nur bei Wellenfunktionen Ψ_n , die über eine ganz bestimmte Symmetrie verfügen, von Null verschieden. Dies beruht darauf, daß das in Gleichung 4.6 auftretende Integral

$$a_n = \frac{\langle \Psi_n | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_n}$$

nur dann nicht verschwindet, wenn der Integrand totalsymmetrisch ist. Da Ψ_0 seinerseits totalsymmetrisch ist, muß Ψ_n dieselbe Symmetrie aufweisen wie $\hat{H}^{(1)}$. Die Symmetrie von $\hat{H}^{(1)}$ dagegen ist vom Magnetfeld abhängig und entspricht der Symmetrie einer Rotation R_q um eine zum Magnetfeld parallele Achse q , da $\hat{H}^{(1)}$ den entsprechenden Drehimpulsoperator enthält (siehe Abschnitt 4.2.1).

Nun wird es möglich, die Symmetrie des ortsabhängigen Teils der einzelnen Summanden von $\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}$ zu bestimmen. Dieser lautet:

$$\Psi_n \nabla \Psi_0 - \Psi_0 \nabla \Psi_n \quad (4.51)$$

Die Symmetrie der Summanden ist identisch, da jeweils dieselben Funktionen und derselbe Operator auftreten und die direkten Produkte in abelschen Punktgruppen kommutativ sind. Da ferner Ψ_0 totalsymmetrisch ist, wird die Symmetrie nur durch die Wellenfunktion Ψ_n und den Operator ∇ bestimmt. Statt Ψ_n können wie oben abgeleitet die Rotationen R_q um eine Koordinatenachse q eingesetzt werden.

Die Symmetrie einer Differenziation nach q ($q \in \{x, y, z\}$) entspricht in allen abelschen Punktgruppen der Symmetrie der Funktion $f = q$.⁷

$$\begin{aligned}\Psi_n \nabla &= \Psi_n \left(\frac{\partial}{\partial x} \cdot \vec{\mathbf{i}} + \frac{\partial}{\partial y} \cdot \vec{\mathbf{j}} + \frac{\partial}{\partial z} \cdot \vec{\mathbf{k}} \right) \\ \Gamma(\Psi_n \nabla) &= \Gamma \left(R_q(x \cdot \vec{\mathbf{i}} + y \cdot \vec{\mathbf{j}} + z \cdot \vec{\mathbf{k}}) \right)\end{aligned}\quad (4.52)$$

Bei Symmetrieuntersuchungen von Vektorfunktionen ist stets zu berücksichtigen, daß die Transformation des Koordinatensystems nicht nur die Variablen, von denen die Funktion abhängt, beeinflußt, sondern auch die Funktionswerte. Dies führt dazu, daß die Vektorfunktion

$$f(x, y, z) = x \cdot \vec{\mathbf{i}} + y \cdot \vec{\mathbf{j}} + z \cdot \vec{\mathbf{k}}$$

in jeder abelschen Punktgruppe eine Basis für die totalsymmetrische irreduzible Darstellung bildet, da

$$\begin{aligned}f(x', y', z') &= \mathbf{D}f(x, y, z) \\ \text{bzw.} \quad f(x', y', z') &= -\mathbf{D}f(x, y, z) \\ \text{mit} \quad \begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} &= \mathbf{D} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix}\end{aligned}$$

für beliebige Symmetrieoperationen \mathbf{D} , gegenüber denen f symmetrisch beziehungsweise antisymmetrisch ist, gilt.

Im vorliegenden Fall vereinfacht sich Gleichung 4.52 damit folgendermaßen:

$$\begin{aligned}\Gamma(\Psi_n \nabla) &= \Gamma \left(R_q(x \cdot \vec{\mathbf{i}} + y \cdot \vec{\mathbf{j}} + z \cdot \vec{\mathbf{k}}) \right) \\ &= \Gamma(R_q) \times \Gamma \left(x \cdot \vec{\mathbf{i}} + y \cdot \vec{\mathbf{j}} + z \cdot \vec{\mathbf{k}} \right) \\ &= \Gamma(R_q) \\ \Rightarrow \Gamma(\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}) &= \Gamma(R_q)\end{aligned}\quad (4.53)$$

Vergleicht man dieses Resultat mit der Symmetrie von $\vec{\mathbf{J}}_d^{(1)}$, so ist als ein wesentlicher Unterschied festzustellen, daß die paramagnetische Stromdichte nicht zwangsläufig senkrecht zum Magnetfeld steht, da der vektorielle Anteil von $\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}$ diese Restriktion nicht aufweist. Gemeinsam ist den beiden Termen $\vec{\mathbf{J}}_d^{(1)}$ und $\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}$, daß sie dann symmetrisch zu einer zum Magnetfeld parallelen C_n -Achse sind, wenn die Punktgruppe der Wellenfunktion Ψ_0 eine entsprechende Operation beinhaltet. Anders ausgedrückt bildet der paramagnetische Anteil der induzierten Stromdichte eine Basis für die gleiche irreduzible Darstellung wie die Rotation um die zum Magnetfeld parallele kartesische Achse.

⁷Hier und im folgenden bezeichnet die Schreibweise $\Gamma(a) = \Gamma(b)$, daß a und b Basisfunktionen für dieselbe irreduzible Darstellung sind.

Symmetrie von $\Delta \mathbf{T}_p^{(1)}$: Um die Symmetrie von $\Delta \mathbf{T}_p^{(1)}$ berechnen zu können, ist zunächst der Stromdichtetensor und ein dazu symmetrieäquivalenter Tensor aufzustellen. Dabei wird auf die eben gewonnenen Erkenntnisse zurückgegriffen (siehe Gleichung 4.52). Bei einem in x-Richtung orientierten Magnetfeld gilt beispielsweise:

$$\begin{aligned}\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)} &= j_{xx}\vec{\mathbf{i}} + j_{xy}\vec{\mathbf{j}} + j_{xz}\vec{\mathbf{k}} \\ \Gamma(\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}) &= \Gamma(\Psi_n \nabla) = \Gamma(R_x \cdot x \cdot \vec{\mathbf{i}} + R_x \cdot y \cdot \vec{\mathbf{j}} + R_x \cdot z \cdot \vec{\mathbf{k}})\end{aligned}\quad (4.54)$$

Die erste (zweite, dritte) Spalte des Tensors $\mathbf{T}_p^{(1)}$ entspricht $\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}$ bei Anlegen eines Magnetfeldes in x- (y-, z-) Richtung. Daraus folgt mit Gleichung 4.52 und $q \in \{x, y, z\}$:

$$\Gamma(\mathbf{T}_p^{(1)}) = \Gamma \begin{pmatrix} R_x \cdot x & R_y \cdot x & R_z \cdot x \\ R_x \cdot y & R_y \cdot y & R_z \cdot y \\ R_x \cdot z & R_y \cdot z & R_z \cdot z \end{pmatrix} \quad (4.55)$$

Für die R_q gelten folgende Symmetriebeziehungen:

$$\Gamma(R_x) = \Gamma(y \cdot z) \quad (4.56)$$

$$\Gamma(R_y) = \Gamma(x \cdot z) \quad (4.57)$$

$$\Gamma(R_z) = \Gamma(x \cdot y) \quad (4.58)$$

Damit erhält der Tensor folgende Form:

$$\Gamma(\mathbf{T}_p^{(1)}) = \Gamma \begin{pmatrix} xyz & x^2z & x^2y \\ y^2z & xyz & xy^2 \\ yz^2 & xz^2 & xyz \end{pmatrix} \quad (4.59)$$

Da die Quadrate der Koordinatenachsen immer totalsymmetrisch sind, gilt:

$$\Gamma(\mathbf{T}_p^{(1)}) = \Gamma \begin{pmatrix} xyz & z & y \\ z & xyz & x \\ y & x & xyz \end{pmatrix} \quad (4.60)$$

Wie man leicht nachprüfen kann, besitzen nun die in der Anisotropieformel 4.12 auftretenden Summanden der sechs Summen jeweils dieselbe Symmetrie, so daß sie zusammengefaßt behandelt werden können. Ferner werden alle sechs Summen quadriert. Die Symmetrie dieser Quadrate wiederum ist totalsymmetrisch. Damit wird auch $\Delta \mathbf{T}_p^{(1)}$ totalsymmetrisch bezüglich der Punktgruppe der Wellenfunktion Ψ_0 . Gleiches gilt für $\Delta \mathbf{T}^{(1)}$, wenn man den Eichursprung $\vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{0}}$ wählt, da dann wie schon gezeigt $\Delta \mathbf{T}_d^{(1)}$ verschwindet. Gleichung 4.61 faßt diese Herleitung zusammen:

$$\begin{aligned}\Delta \mathbf{T}^{(1)} &= \Delta \mathbf{T}_p^{(1)} \\ \Gamma(\Delta \mathbf{T}^{(1)}) &= \Gamma \left[\left[\frac{2}{15} [(xyz)^2 + (xyz)^2 + (xyz)^2] + \frac{1}{5} [z^2 + x^2 + y^2] \right]^{0.5} \right] \\ &= \Gamma(\Psi_0)\end{aligned}\quad (4.61)$$

4.3 Anwendung der Methode

Im folgenden werden die Ergebnisse von Untersuchungen an verschiedenen komplexen Systemen vorgestellt. Zunächst werden einfachste Modellsysteme behandelt, um mit den dabei gewonnenen Erkenntnissen die Ergebnisse bei größeren Systemen herleiten zu können. Im weiteren werden zunächst Grund- und anschließend Übergangszustandssysteme betrachtet.

4.3.1 Modellsysteme

Um zu verstehen, wie die AIS delokalisierte Systeme anzeigen kann, ist es zunächst erforderlich, einfache Modellsysteme zu betrachten. Diese bestehen aus einem oder zwei Wasserstoffatomen und modellieren damit die Verhältnisse in einzelnen Atombeziehungswise Molekülorbitalen.

4.3.1.1 Atomorbitale

Atomorbitale können als Modellfälle für rein lokalisierte Elektronen aufgefaßt werden. Die Berechnung der AIS in diesen Systemen ist deshalb ein wichtiger Test für eine Methode zur Detektion und Visualisierung von delokalisierten Elektronen.

In ein-atomigen Systemen ist die Wahl eines sogenannten „natürlichen“ Eichursprungs möglich, bei dem der paramagnetische Anteil $\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}$ der induzierten Stromdichte verschwindet [77]. Dieser Eichursprung ist die Atomkernposition beziehungsweise der Ursprung des Koordinatensystems. Da $\Delta\mathbf{T}_d^{(1)}$ jedoch wie bereits bewiesen bei dieser Wahl verschwindet, ist die AIS in allen ein-atomaren Systemen überall im Raum Null. Übertragen auf die physikalischen Verhältnisse bedeutet das, daß bei verschiedenen orientierten, gleich starken Magnetfeldern an demselben Ort immer Ströme induziert werden, die den gleichen Betrag haben und senkrecht zum Magnetfeld stehen.

4.3.1.2 Molekülorbitale

σ -Orbital: Das einfachste Modell für eine σ -Bindung stellen zwei miteinander wechselwirkende s-Orbitale an zwei verschiedenen Atomen dar. Dieser Anordnung entspricht der Grundzustand des Wasserstoff-Moleküls.

Mit Hilfe der Gruppentheorie läßt sich zeigen, daß die AIS in diesem System im Gegensatz zu einatomigen Systemen ungleich Null werden kann. Wie bei den bisheri-

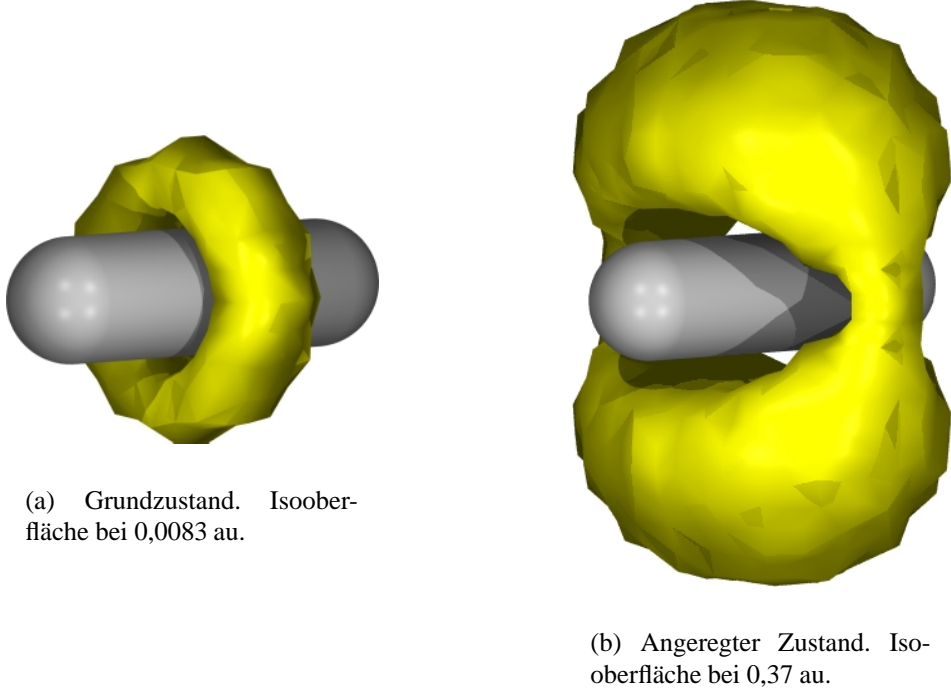


Abbildung 4.1: AIS im Wasserstoff-Molekül.

gen Herleitungen wird dazu der Eichursprung $\vec{\mathbf{R}} = \vec{\mathbf{0}}$ vorausgesetzt, womit $\Delta \mathbf{T}_d^{(1)}$ verschwindet. Zur Berechnung von $\Delta \mathbf{T}_p^{(1)}$ ist das Integral

$$a_n = \frac{\langle \Psi_n | \hat{H}^{(1)} | \Psi_0 \rangle}{E_0 - E_n}$$

auszuwerten (siehe Gleichung 4.8). Dieser Ausdruck kann nur dann ungleich Null werden, wenn die Symmetrie von $\Psi_n \hat{H}^{(1)} \Psi_0$ totalsymmetrisch ist. Ψ_0 ist seinerseits totalsymmetrisch, die Operatoren $\hat{H}_x^{(1)}$, $\hat{H}_y^{(1)}$ und $\hat{H}_z^{(1)}$ haben jeweils die Symmetrie einer Rotation um die zum Magnetfeld parallele Koordinatenachse. In der $D_{\infty h}$ -Punktgruppe erhält man die folgenden Symmetriebeziehungen:

$$\Gamma(\Psi_n \hat{H}_x^{(1)} \Psi_0) = \Gamma(\Psi_n) \times \Pi_g \times \Sigma_g^+ = \Gamma(\Psi_n) \times \Pi_g \quad (4.62)$$

$$\Gamma(\Psi_n \hat{H}_y^{(1)} \Psi_0) = \Gamma(\Psi_n) \times \Pi_g \times \Sigma_g^+ = \Gamma(\Psi_n) \times \Pi_g \quad (4.63)$$

$$\Gamma(\Psi_n \hat{H}_z^{(1)} \Psi_0) = \Gamma(\Psi_n) \times \Sigma_g^- \times \Sigma_g^+ = \Gamma(\Psi_n) \times \Sigma_g^- \quad (4.64)$$

$\Gamma(\Psi_n)$ bezeichnet darin die Symmetrie der Ψ_n -Wellenfunktion. Damit die Terme totalsymmetrisch werden, muß $\Gamma(\Psi_n)$ in den ersten beiden Fällen Π_g -Symmetrie, im

letzten Fall Σ_g^- -Symmetrie haben. Während der erste Fall erfüllbar ist, läßt sich keine Wellenfunktion mit Σ_g^- -Symmetrie erzeugen⁸. $\vec{\mathbf{J}}_p^{(1)}$ verschwindet somit bei Anlegen eines Magnetfeldes in z-Richtung. $\mathbf{T}_p^{(1)}$ hat damit folgende Form, wenn man davon ausgeht, daß die anderen Elemente des Tensors nicht zufällig auch Null werden:

$$\mathbf{T}_p^{(1)} = \begin{pmatrix} j_{xx} & j_{yx} & 0 \\ j_{xy} & j_{yy} & 0 \\ j_{xz} & j_{yz} & 0 \end{pmatrix} \quad (4.65)$$

$$\begin{array}{lll} j_{xx} \neq 0 & j_{xy} \neq 0 & j_{xz} \neq 0 \\ j_{yx} \neq 0 & j_{yy} \neq 0 & j_{yz} \neq 0 \end{array}$$

Die Anisotropie muß aufgrund der Terme $(j_{xx} - j_{zz})^2$, $(j_{yy} - j_{zz})^2$, $(j_{xz} + j_{zx})^2$ und $(j_{yz} + j_{zy})^2$ dann ebenfalls verschieden von Null sein (siehe Gleichung 4.12).

Diese Ableitung ist allgemein für Moleküle mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie gültig. Insbesondere sind auch die in den Abschnitten 4.3.1.2 und 4.3.1.3 zu besprechenden Systeme Berylliumhydrid **62** und Ethin **3** davon betroffen.

Abbildung 4.1(a) zeigt die berechnete AIS-Isooberfläche des Wasserstoff-Moleküls. In der Mitte der Bindung innerhalb einer Ebene (σ_h) senkrecht zur Kernverbindungsachse ist die AIS, wie leicht zu erkennen ist, am größten. Die Isooberfläche ist torusförmig.

Diese Symmetrieeigenschaften können auch in σ -Bindungen größerer Moleküle wiedergefunden werden. Abbildung 4.2 zeigt beispielsweise entsprechende (näherungsweise) ringförmige AIS-Isooberflächen in den C-H-Bindungen des Methans **63** und in den C-C-Bindungen des Cyclohexans **64**. Die C-H-Bindungen in **64** zeigen ebenfalls diese Auffälligkeit, allerdings erst bei Verwendung eines geringeren Grenzwertes für die Isooberfläche.

π -Orbital: Rechnet man einen angeregten Zustand des Wasserstoffmoleküls, so kann man einen Stromdichteanisotropieplot für das bindende π -Orbital erzeugen (siehe Abbildung 4.1(b)). Im Vergleich zum σ -Orbital fällt zunächst auf, daß die Anisotropie um fast zwei Größenordnungen größer ist. Die Form der Isooberfläche besitzt allerdings gewisse Ähnlichkeiten: wie beim σ -Orbital bildet sich ein Ring aus, der genau zwischen den beiden Atomen senkrecht zur Kernverbindungsachse steht. Im Unterschied zum vorgenannten Fall erkennt man allerdings, daß die AIS in den Bereichen, in denen das π -Orbital die höchste Elektronenaufenthaltswahrscheinlichkeit besitzt (in der Abbildung oben und unten), größer ist als in den anderen Bereichen.

⁸Eine derartige Funktion müßte bezüglich der Rotation um die z-Achse symmetrisch und bezüglich der σ_v -Spiegelebenen antisymmetrisch sein. Diese Bedingungen sind mit keiner skalaren Funktion, außer mit der trivialen Lösung $f(x, y, z) = 0$, sondern nur mit Vektorfunktionen erfüllbar.

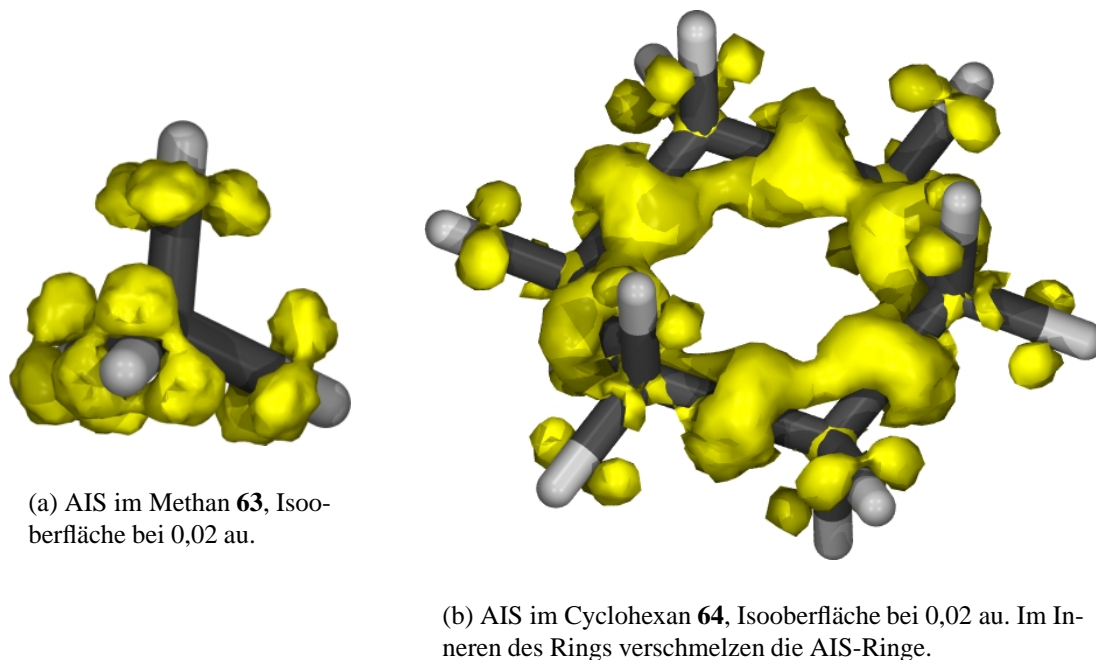


Abbildung 4.2: AIS im Methan und im Cyclohexan. Die σ -Bindungen haben ringförmige AIS-Isooberfläche zur Folge.

Zusammen mit der höheren AIS deutet die geometrische Ausrichtung der Isooberfläche schon darauf hin, daß die AIS-Isooberfläche eine Unterscheidung zwischen π - und σ -Systemen erlaubt.

Die viel höhere AIS im Vergleich zur σ -Bindung beruht wahrscheinlich darauf, daß hier auch Ψ_n mit anderer als Π_g -Symmetrie nicht-verschwindende Koeffizienten a_n haben können. Dies liegt darin begründet, daß Ψ_0 nun seinerseits Π_g -symmetrisch ist und Ψ_n somit entweder Σ_g^+ -symmetrisch (für Magnetfelder in x- oder y-Richtung) oder Π_g -symmetrisch (für Magnetfelder in z-Richtung) sein muß.

sp^n -s-Bindungsorbitale: Wie bereits gezeigt, bestehen große Ähnlichkeiten zwischen den AIS-Isooberflächen in sp^3 -s-Bindungsorbitalen und im σ -Orbital des Wasserstoffmoleküls. Um das Bild zu vervollständigen, wurde auch die AIS in Molekülen mit sp^2 -s- und sp -s-Bindungsorbitalen untersucht. Als Modellsysteme dienen dafür die monomeren Hydride des Berylliums und des Bors. Diese Moleküle verfügen außer den 1s-Orbitalen am Zentralatom nur über die sp^n -s-Bindungsorbitale. In den Abbildungen 4.3 und 4.4 sind die Isooberflächen der AIS gezeigt.

Auffällig ist zunächst, daß die AIS in beiden Fällen deutlich größer ist als in **63**. Grund dafür ist wahrscheinlich die geringere Symmetrie. Während in **63** die vier sp^3 -s-Orbitale zusammen noch annähernd zu einer kugelsymmetrischen Elektronenverteilung

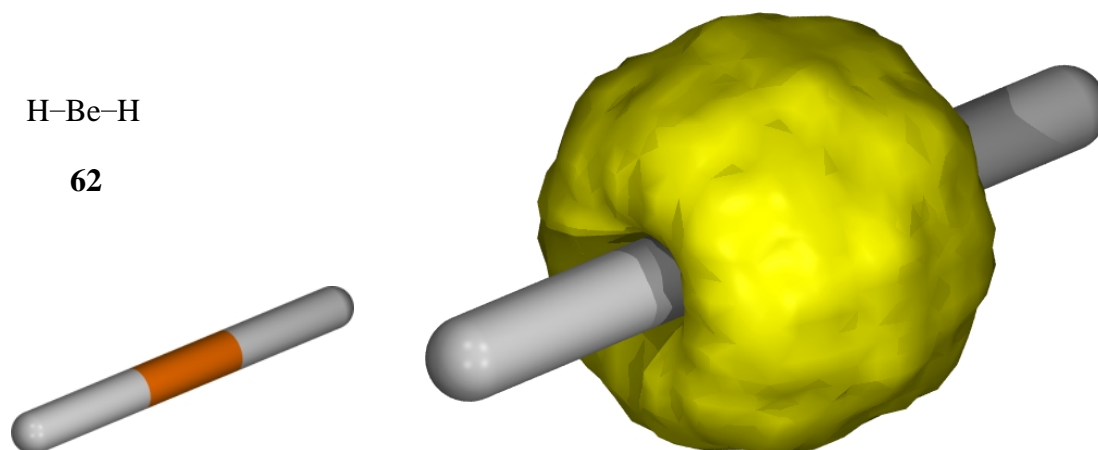


Abbildung 4.3: AIS im Berylliumhydrid, Isooberfläche bei 0,026 au.

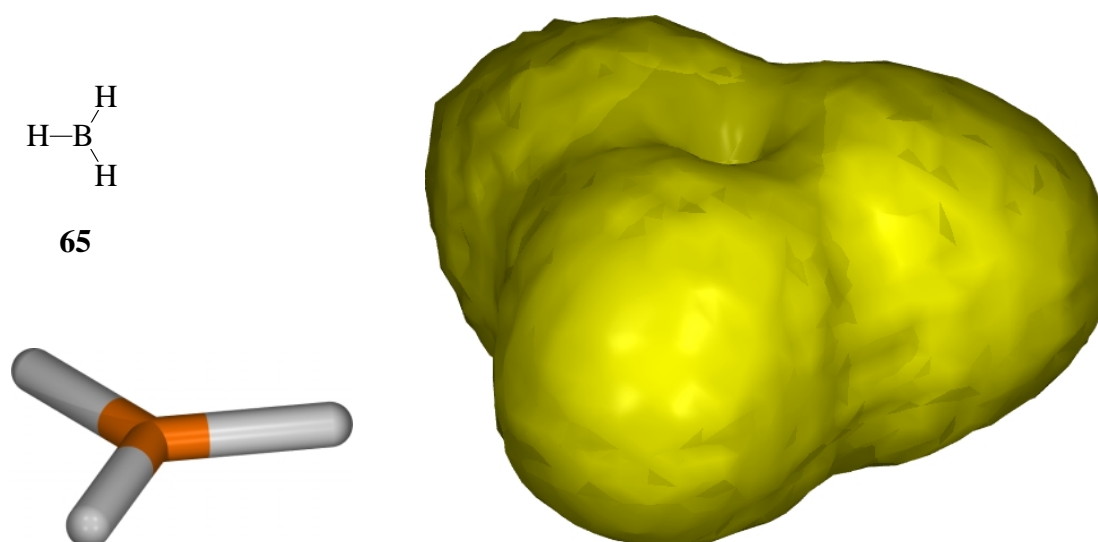


Abbildung 4.4: AIS im Boran, Isooberfläche bei 0,026 au.

lung führen, stellt sich die Situation in **62** und **65** völlig anders dar. Bei **65** herrscht in der Molekülebene die höchste Elektronendichte. Die Elektronen können in dieser Ebene über das gesamte Molekül bewegt werden, so daß ein weiträumiger Ringstrom induziert werden kann, während in Richtungen senkrecht dazu die Bewegungsmöglichkeiten stark eingeschränkt sind. Demzufolge unterscheiden sich die induzierten Ströme bei unterschiedlichen Magnetfeldern beachtlich, was zu einer hohen AIS in der Molekülebene führt.

In **62** liegt der Bereich höchster Elektronendichte auf der Symmetrieachse. Hier kann auf ähnliche Art und Weise wie bei **65** argumentiert werden. Der Bereich hoher AIS beschreibt bei diesem Molekül einen Ring um das Zentralatom, der senkrecht zur Symmetrieachse steht. Diese Anordnung ist mit der des Wasserstoffmoleküls vergleichbar.

Da **62** $D_{\infty h}$ -Symmetrie aufweist, gilt auch hier wie beim Wasserstoffmolekül, daß nur Wellenfunktionen mit Π_g -Symmetrie zu $\Psi^{(1)}$ beitragen. Diese Funktionen geben umso höhere Beiträge, je geringer der Energieabstand zu Ψ_0 ist, da $\Delta E = E_0 - E_n$ im Nenner in a_n eingeht (siehe Gleichung 4.6).

Ψ_n mit geringem ΔE werden aber keine hohe Elektronendichte an den Wasserstoffatomen aufweisen, da sie hauptsächlich durch die p_x - und p_y -Funktionen am Beryllium geprägt sein dürften. Demzufolge ist leicht einsehbar, daß die AIS in der Nähe der H-Atome gering sein muß, wie es Abbildung 4.3 auch zeigt.

4.3.1.3 Einfache π -Systeme

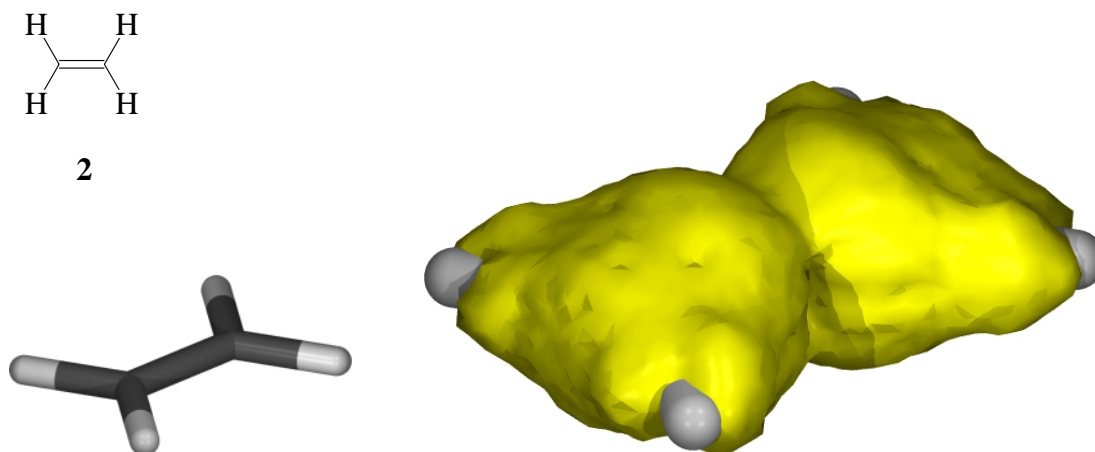


Abbildung 4.5: AIS im Ethen. Isooberfläche bei 0,026 au.

Um die bei den vorangehenden Beispielen gewonnenen Erkenntnisse auf größere Systeme zu übertragen, werden zunächst die Ergebnisse von Untersuchungen an Ethen **2** und Ethin **3** dargestellt. Diese Moleküle gehören zu den kleinsten Systemen, die sowohl über σ - als auch über π -Bindungen verfügen. In den Abbildungen 4.5 und 4.6

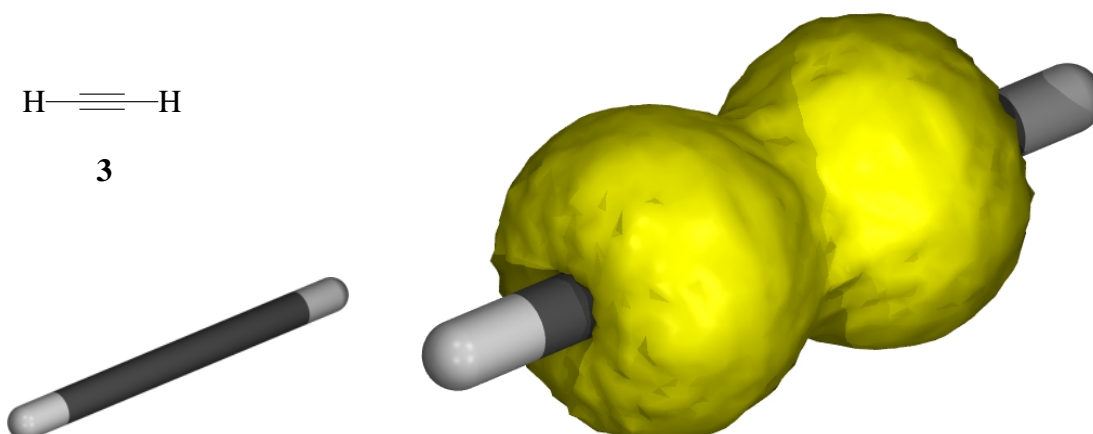


Abbildung 4.6: AIS im Ethin. Isooberfläche bei 0,026 au.

sind die AIS-Isooberflächen gezeigt. Bei **2** ist zu erkennen, daß die AIS im gesamten Molekül mit Ausnahmen der Wasserstoffatome hoch ist. Betrachtet man das System von der Seite, so fällt auf, daß sich ober- und unterhalb der Molekülebene der Bereich hoher AIS im Vergleich zu **65** weiter ausdehnt. Für diesen Effekt ist offensichtlich die π -Bindung verantwortlich.

Bei **3** kann die AIS-Isooberfläche analog von **62** abgeleitet werden. Auch hier ist die AIS in der Nähe der Wasserstoffatome sehr gering, während sie in der Nähe der Kohlenstoffatome hoch ist. Die Isooberfläche verbindet wie bei **2** die beiden Kohlenstoffatome.

Die geringe AIS in der Nähe der H-Atome läßt sich für **3** durch die gleichen Überlegungen begründen, die bereits bei **62** angestellt wurden. **2** dagegen weist eine höhere AIS in der Nähe der H-Atome auf. Bei Berücksichtigung der Symmetrie läßt sich dieser Umstand leicht erklären. Die Symmetrien des $\hat{H}_x^{(1)}$ -, $\hat{H}_y^{(1)}$ - und $\hat{H}_z^{(1)}$ -Operators sind in der D_{2h} -Punktgruppe B_{3g} , B_{2g} und B_{1g} . Ψ_0 ist totalsymmetrisch, so daß Wellenfunktionen, die einen Beitrag zu $\vec{J}_p^{(1)}$ liefern, ebenfalls B_{3g} -, B_{2g} - beziehungsweise B_{1g} -symmetrisch sein müssen. Während B_{3g} - und B_{2g} -Symmetrie aufgrund der geforderten Antisymmetrie bezüglich der σ_{xy} -Ebene nur von π -Wellenfunktionen erfüllt werden, sind B_{1g} -symmetrische Wellenfunktionen σ -Wellenfunktionen. Damit können auch Wellenfunktionen einen Beitrag zu $\vec{J}_p^{(1)}$ geben, die eine höhere Elektronendichte an den H-Atomen und einen nicht zu großen Energieabstand zu Ψ_0 haben.

Zusammenfassend kann festgehalten werden, daß π -Bindungen einen sichtbaren Beitrag zur AIS leisten und damit leicht erkannt werden können.

4.4 Grundzustandssysteme

Im folgenden werden einige Beispiele präsentiert, die die Funktionsweise der beschriebenen Methode hinsichtlich der Visualisierung delokalisierten Systeme demonstrieren. Zunächst werden dabei nur Grundzustandssysteme betrachtet. Im Anschluß daran werden Übergangszustände untersucht.

4.4.1 Lineare Delokalisierung

In linearen Systemen ist im Vergleich zu cyclischen Systemen generell mit einer geringeren AIS zu rechnen, da die induzierten Ströme aufgrund der Geometrie bei unterschiedlichen Magnetfeldern nicht so stark variieren können wie in cyclischen Systemen. Dennoch läßt sich diese schwache AIS in einigen Fällen nutzen, um der Delokalisierung von Elektronen auf die Spur zu kommen.

4.4.1.1 Lineare π -Systeme

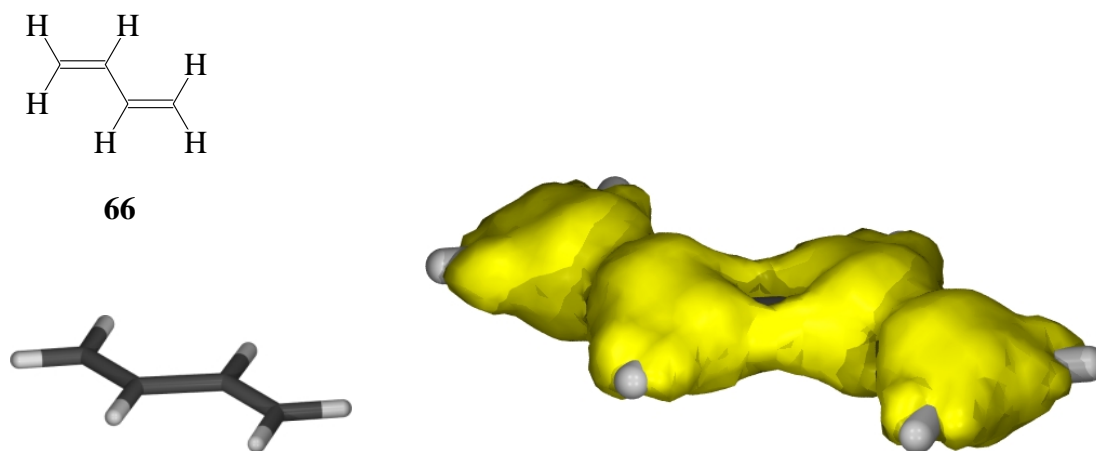


Abbildung 4.7: AIS im Butadien. Isooberfläche bei 0,026 au.

In **2** und **3** sind die Bereiche, über die die π -Elektronen beweglich sind, durch eine hohe AIS gekennzeichnet. Geht man einen Schritt weiter, so ist von Interesse, ob sich bei Erweiterung dieser Bereiche durch Konjugation mit einer weiteren Doppel- beziehungsweise Dreifachbindung die AIS-Isooberfläche über das gesamte π -System ausdehnt. Um diese Frage zu beantworten, ist die Untersuchung von Butadien **66** und Butadien **67** erforderlich. In Abbildung 4.7 ist die AIS-Isooberfläche von **66** zu sehen. Es ist deutlich zu erkennen, daß die Wechselwirkung zwischen den beiden π -Bindungen zu einer überbrückten Isooberfläche führt.

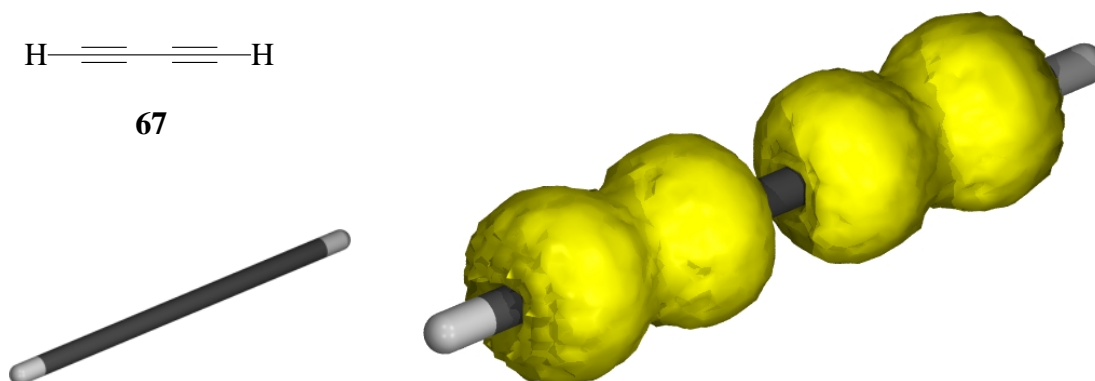


Abbildung 4.8: AIS im Butadiin. Isooberfläche bei 0,026 au.

Anders sieht es bei **67** aus (siehe Abbildung 4.8). Die beiden Dreifachbindungen resultieren in getrennten Bereichen hoher AIS, die mit der AIS-Isooberfläche in **3** vergleichbar sind. Auch eine Herabsetzung des Grenzwertes für die Isooberfläche führt nicht zu einer Verschmelzung der beiden Bereiche.

4.4.1.2 Hyperkonjugation und anomerer Effekt

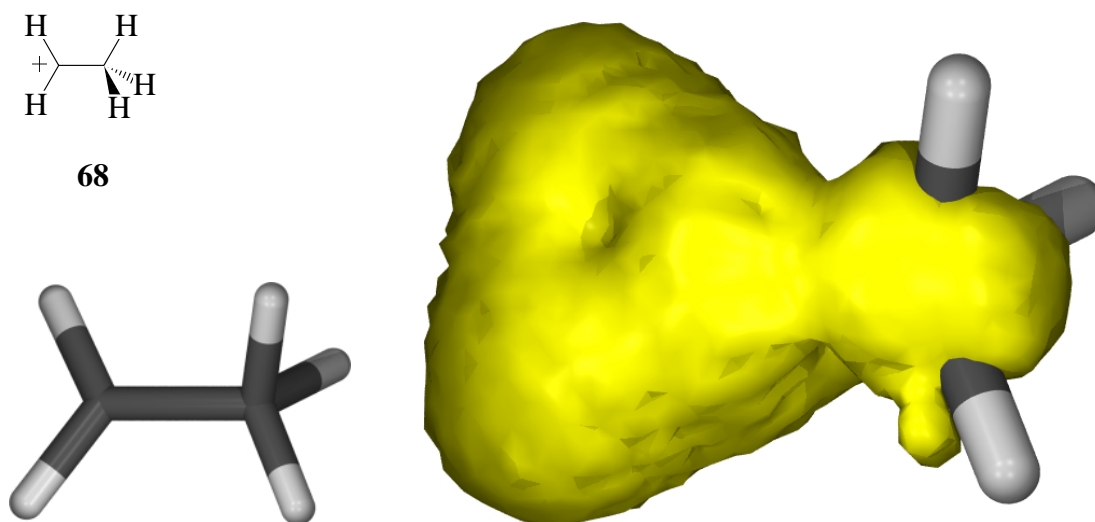


Abbildung 4.9: AIS im Ethyl-Kation. Isooberfläche bei 0,026 au.

Als Modell für ein System, das Hyperkonjugation zeigt, wurde das Ethylkation in C_s -Symmetrie **68** untersucht.⁹ Zu erwarten ist, daß die Wechselwirkung zwischen dem unbesetzten p-Orbital an der CH_2 -Gruppe mit einem der besetzten sp^3 -s-

⁹Diese Struktur kann deshalb nur als Modell angesehen werden, da das Ethylkation nach theoretischen [101, 102, 103, 104, 105] und experimentellen [106, 107, 108] Studien nicht in offener sondern

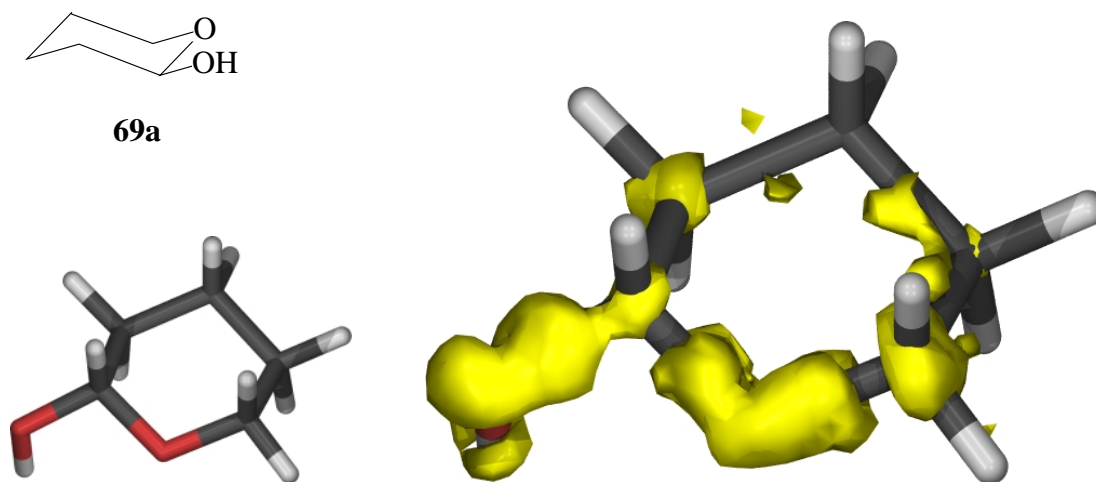


Abbildung 4.10: AIS im 2-Hydroxytetrahydropyran. Isooberfläche bei 0,026 au.

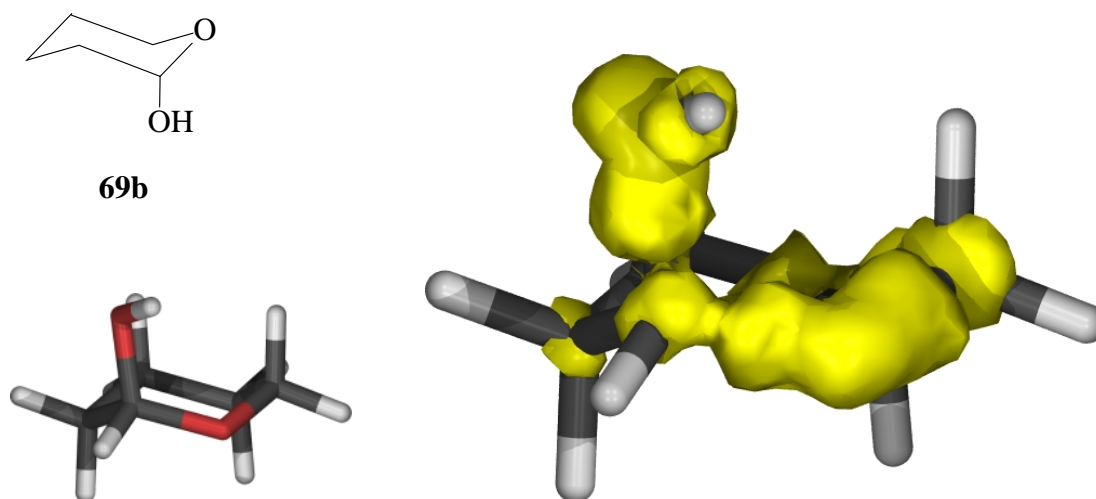


Abbildung 4.11: AIS im 2-Hydroxytetrahydropyran. Isooberfläche bei 0,026 au.

Bindungssorbitalen zu einer sich über beide C-Atome erstreckenden AIS-Isooberfläche führt. Tatsächlich beweist Abbildung 4.9, daß dies der Fall ist.

Ein Modellsystem für Glucose, bei dem man die Auswirkung des im Vergleich zum vorangehenden Beispiel wesentlich schwächeren anomeren Effekts sehen kann, ist 2-Hydroxytetrahydropyran **69** (siehe Abbildungen 4.10 und 4.11). Steht die OH-Gruppe äquatorial wie in **69a**, so ist die Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronen-paar am O1-Sauerstoff und dem antibindenden σ -Orbital der C-OH-Bindung geringer als bei axialer Stellung (**69b**), was im einen Fall durch eine Lücke, im anderen Fall durch eine Überbrückung in der Isooberfläche an der O1-C2-Bindung angezeigt wird.

Zusätzlich ist die Hyperkonjugation des O1-Sauerstoffs zur CH₂-Gruppe zu erkennen. Dies zeigt die im Gegensatz zur C4-CH₂-Gruppe hohe AIS an. Damit wird bestätigt, daß eine CH₂-Gruppe keinesfalls als „Isolator“ fungiert, sondern durchaus Wechselwirkungen über ein solches Zentrum hinaus möglich sind.

4.4.2 Cyclische Delokalisierung

In Systemen mit cyclisch delokalisierten Elektronen gibt es hauptsächlich zwei Fälle zu unterscheiden: Systeme mit $4n$ Elektronen (Antiaromaten) und Systeme mit $4n + 2$ Elektronen (Aromaten). Der wesentliche Unterschied bezüglich der Stromdichte liegt in der Orientierung des Ringstroms. Aromaten weisen einen diamagnetischen Ringstrom auf, während Antiaromaten durch einen paramagnetischen Ringstrom gekennzeichnet sind.

4.4.2.1 Aromaten

Die meisten publizierten Darstellungen der induzierten Stromdichte befassen sich mit Aromaten. Insbesondere hinsichtlich der Gültigkeit der London-Ringstromtheorie und ihrer Auswirkung auf die chemische Verschiebung aromatischer Protonen sind, wie schon anfangs erwähnt, umfangreiche Untersuchungen angestellt worden. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß nicht in allen Systemen allein die π -Orbitale für den Ringstrom ausschlaggebend sind, sondern daß auch von den σ -Elektronen nicht zu vernachlässigende Beiträge ausgehen. Der σ -Anteil resultiert in einem inneren paramagnetischen und einem äußeren diamagnetischen Ringstrom, während die π -Orbitale nur einen reinen diamagnetischen Ringstrom zulassen [109]. Da jedoch die π -Elektronen in der Regel den entscheidenden Beitrag liefern, ist eine Separation der Stromdichte in den π - und σ -Anteil durchaus sinnvoll [110, 111, 112, 109, 90]. Im folgenden wird daher soweit möglich hauptsächlich die in den π -Orbitalen induzierte

in verbrückter Form (C_{2v}-Symmetrie) vorliegt. Auf niedrigem Niveau (HF/3-21G) hingegen ergibt die Geometrieoptimierung die hier diskutierte Struktur, die als einfaches Modell für die Hyperkonjugation dient.

Stromdichte (im folgenden mit AIS_π bezeichnet) diskutiert, da diese die wesentlichen Aspekte deutlicher zum Vorschein bringt.

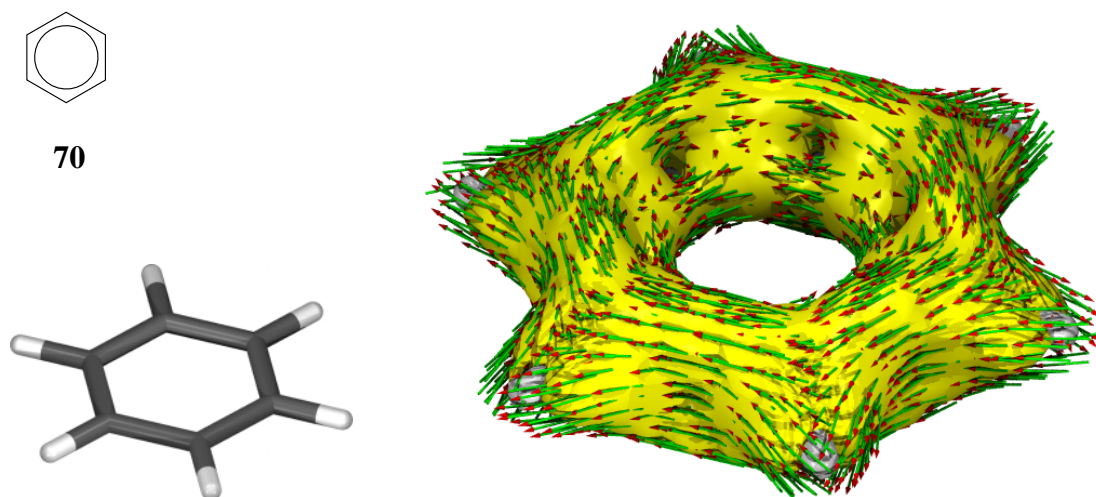


Abbildung 4.12: AIS beim Benzol. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

Benzol: Die Abbildung 4.12 zeigt deutlich, daß die AIS-Isooberfläche sich über alle Kohlenstoffatome erstreckt. Mit Hilfe der dargestellten Stromdichtevektoren kann schnell ein diamagnetischer Ringstrom erkannt werden.

Die Darstellung der AIS_π -Isooberfläche in Abbildung 4.13 läßt den aromatischen Charakter noch besser erkennen. Der in den π -Orbitalen induzierte Strom verschwindet aufgrund der Elektronen-Verteilung in der Molekülebene, so daß die AIS_π besonders ober- und unterhalb dieser Ebene groß ist.

An dieser Stelle erscheint ein Vergleich der bisher beschriebenen Zusammenhänge angezeigt (siehe Abbildung 4.14). Gesättigte Verbindungen ohne delokalisierte Systeme wie **64** entwickeln nur eine geringe AIS. Dieses Resultat findet sich auch in gesättigten Teilstrukturen anderer Moleküle wie dem Cyclohexen **71** und Cyclohexadien **72** wieder. Die ungesättigten Teilbereiche dagegen sind an der hohen AIS erkennbar. Zugleich ist lineare Konjugation in **72** anhand einer Verbrückung in der AIS-Isooberfläche erkennbar. Aromatische Systeme wie **70** unterscheiden sich von Systemen mit linearer Konjugation hinsichtlich der Topologie der Verbrückung. Diese ähnelt eher der Brücke innerhalb einer C-C-Doppelbindung als der Brücke zwischen zwei Doppelbindungen.

Trimerisierung von Ethin: Wird dem Benzol eine Struktur mit Bindungsalternanz aufgezwungen, so kann untersucht werden, ob in der nun entstehenden weniger aromatischen Struktur sich auch die AIS-Isooberfläche entsprechend ändert. Verlängert man

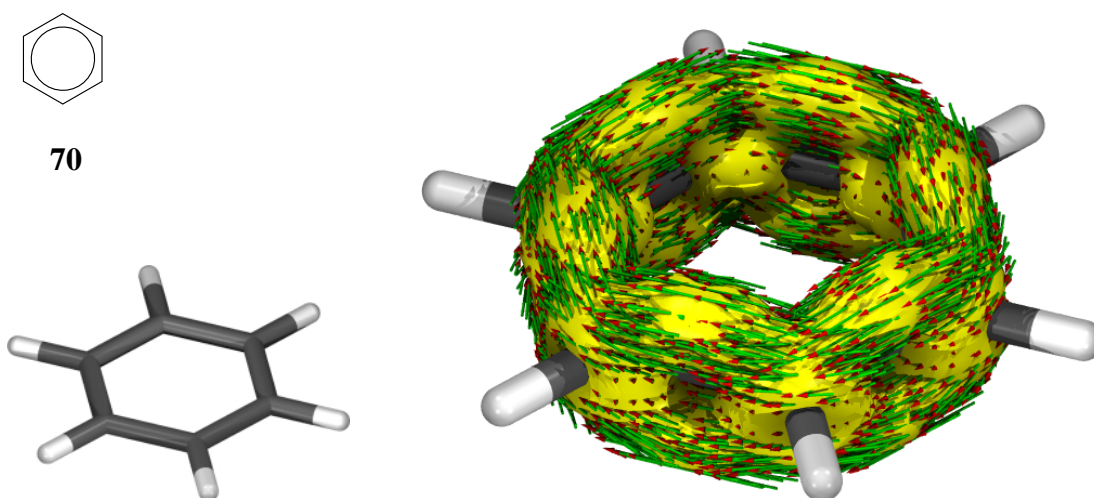


Abbildung 4.13: AIS_{π} beim Benzol. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

die C-C-Einfachbindungen weiter, so gelangt man schließlich zu einer Konstellation von drei Ethin-Molekülen. Der umgekehrte Weg entspricht folglich der Trimerisierung von Ethin, einer sogenannten σ, π -Aromatisierung.

Die Abbildung 4.15 zeigt vier Punkte auf der Reaktionskoordinate. Das erste Bild zeigt die drei Ethinmoleküle, die noch kaum miteinander wechselwirken. Dies zeigt auch die AIS an. Im zweiten Bild ist der Übergangszustand der Trimerisierung dargestellt. Ob dieser Übergangszustand durch die π -Elektronen stabilisiert oder destabilisiert wird ist noch umstritten [113, 114]. Die AIS-Isooberfläche zeigt jedenfalls eine Delokalisierung an. Die Darstellung der AIS_{π} in Abbildung 4.16 zeigt, daß der Beitrag der π -Elektronen zumindest klein ist.

Das dritte Bild zeigt das System bei einem C-C-Abstand zwischen dem Übergangszustand und Benzol. Hier ist es interessant zu sehen, daß die AIS-Isooberfläche nicht ringförmig zusammenhängend ist. Die Strukturen mit delokalisierten Elektronen – der Übergangszustand (Abbildung 4.15(b)) und Benzol (Abbildung 4.15(d)) – lassen sich somit leicht von nicht-delokalisierten Systemen (Abbildungen 4.15(a) und 4.15(c)) unterscheiden.

Cyclische nichtaromatische π -Systeme: Um zu zeigen, daß sich die Ergebnisse beim Benzol deutlich von denen verwandter, aber nichtaromatischer Systeme unterscheiden, wurde das zum Benzol isomere Fulven **74** und das 6-Radialen **75** untersucht. Die Abbildungen 4.18 und 4.20 zeigen die AIS_{π} -Isooberflächen dieser Moleküle. Es wird unmittelbar deutlich, daß diese Systeme keine Aromatizität aufweisen, sondern daß die Doppelbindungen im Vergleich zum Benzol isoliert erscheinen. Dies entspricht

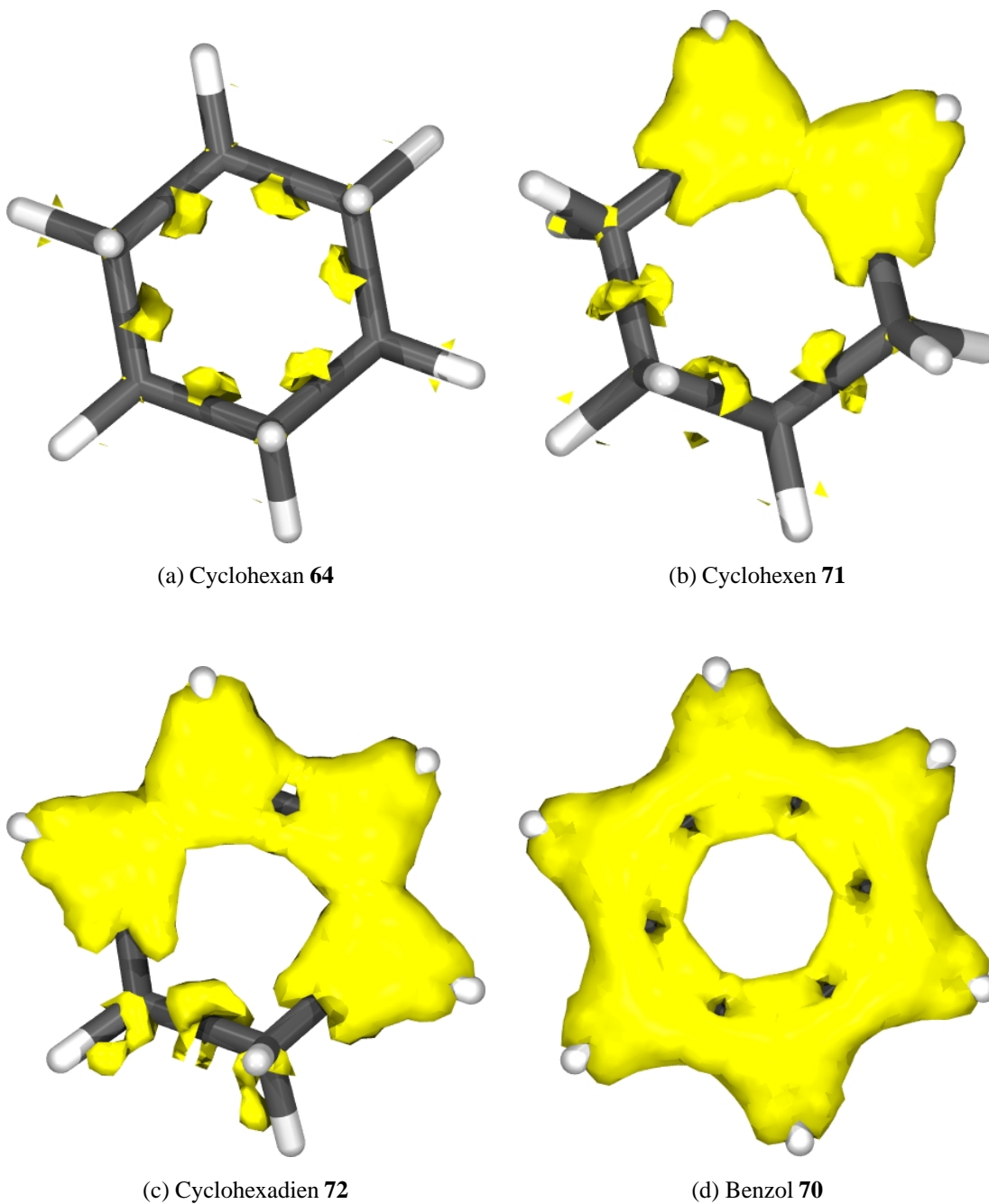


Abbildung 4.14: AIS in der homologen Reihe Cyclohexan **64**, Cyclohexen **71**, Cyclohexadien **72** und Benzol **70**.

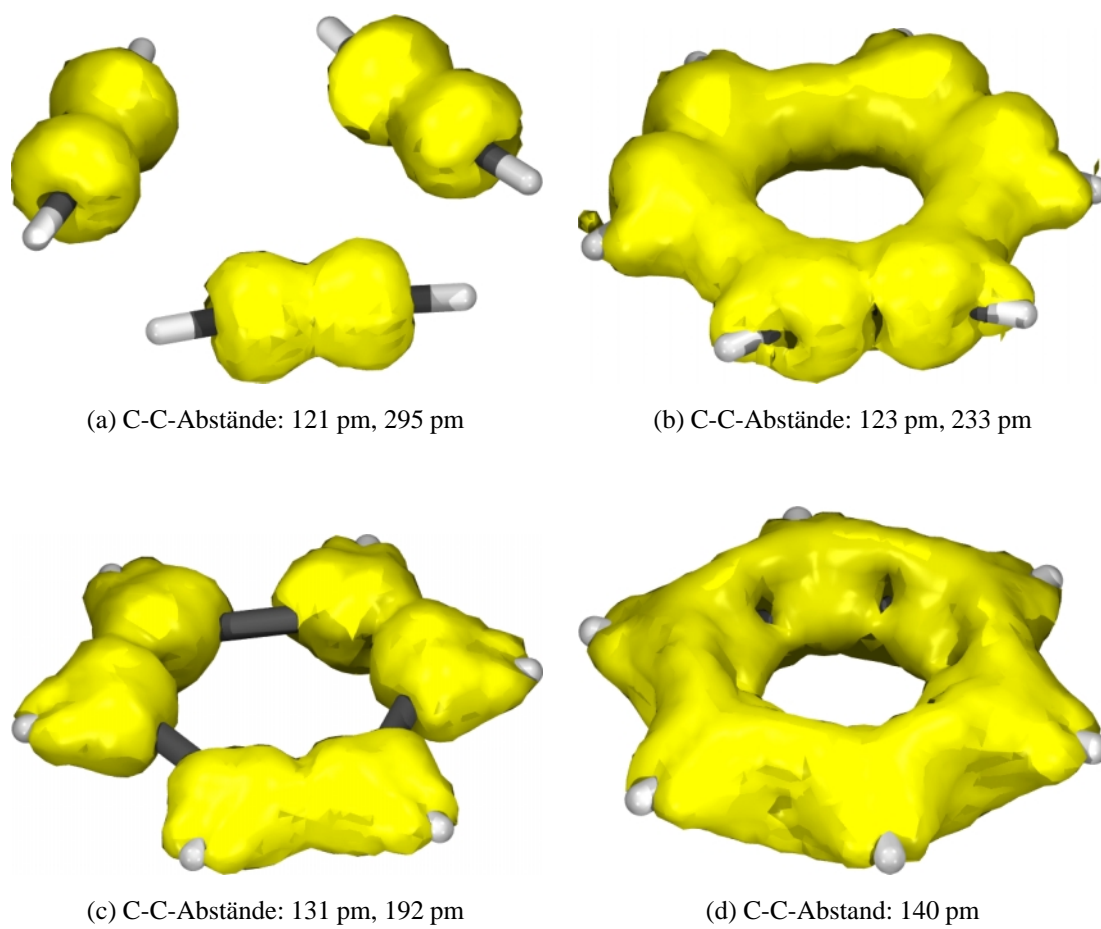


Abbildung 4.15: Trimerisierung von Ethin in D_{3h} -Symmetrie.

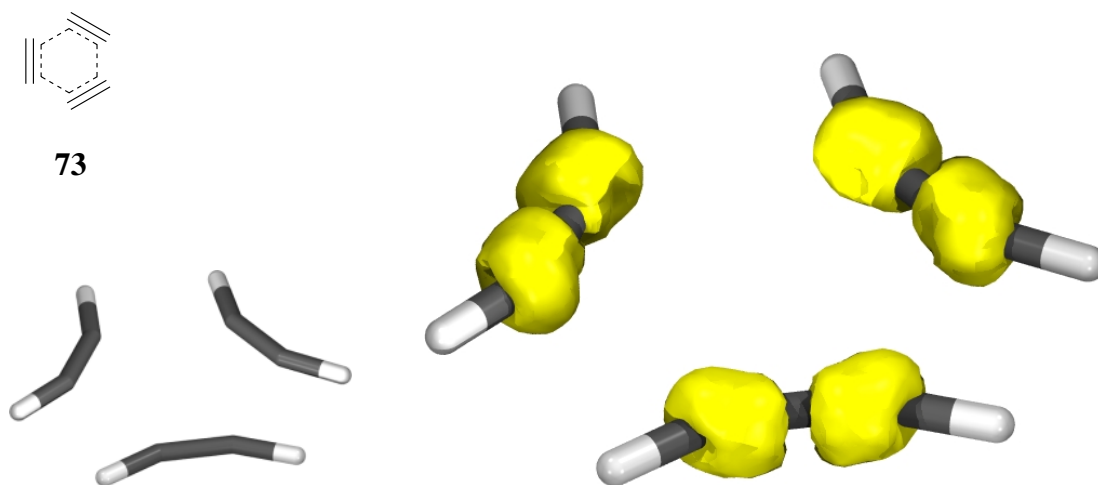


Abbildung 4.16: AIS_π beim Übergangszustand der Reaktion von drei Ethinmolekülen. Isooberfläche bei 0,026 au.

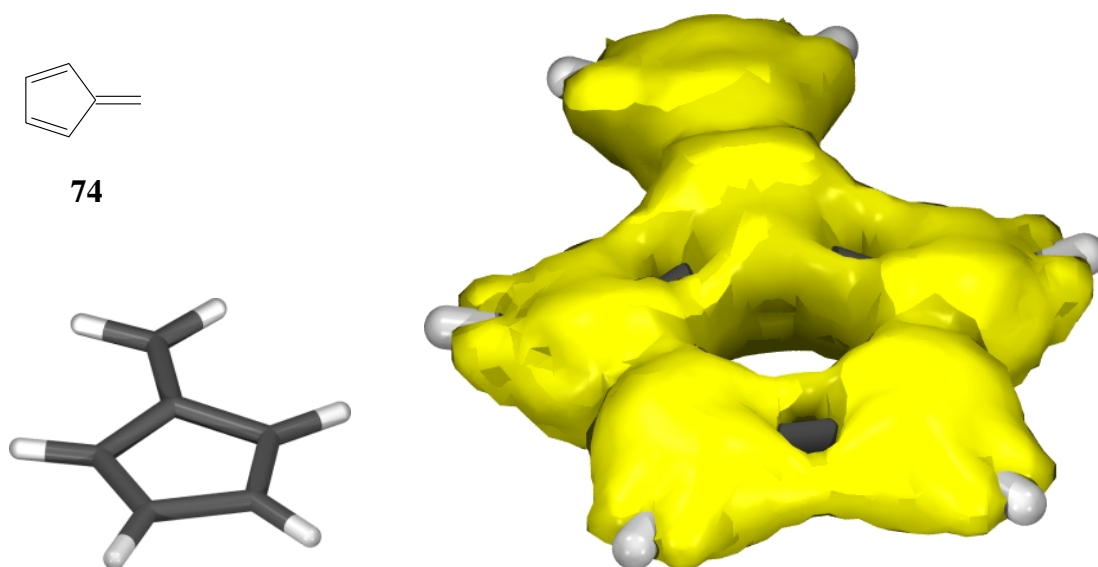


Abbildung 4.17: AIS beim Fulven. Isooberfläche bei 0,026 au.

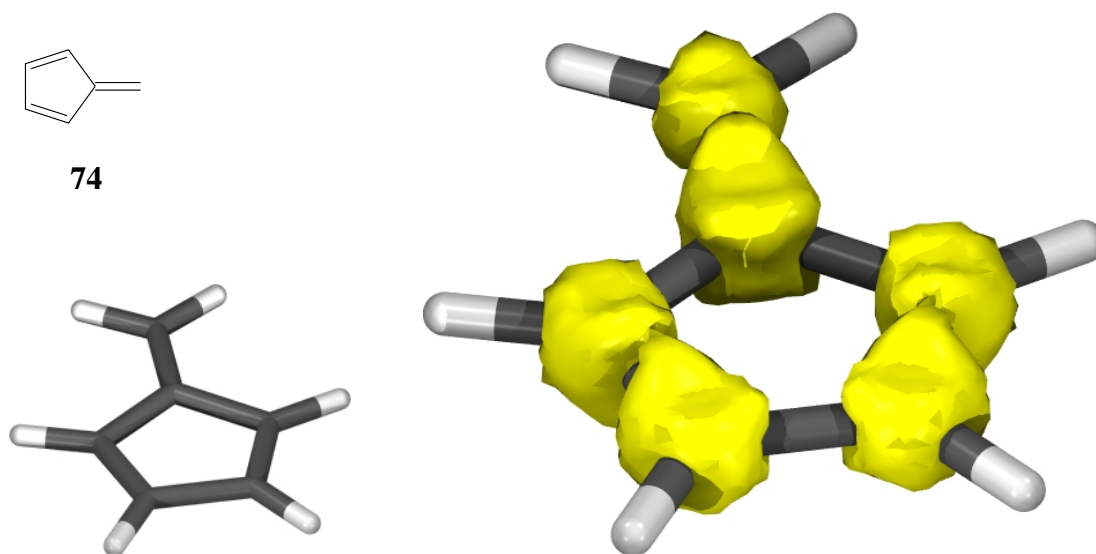


Abbildung 4.18: AIS_π beim Fulven. Isooberfläche bei 0,026 au.

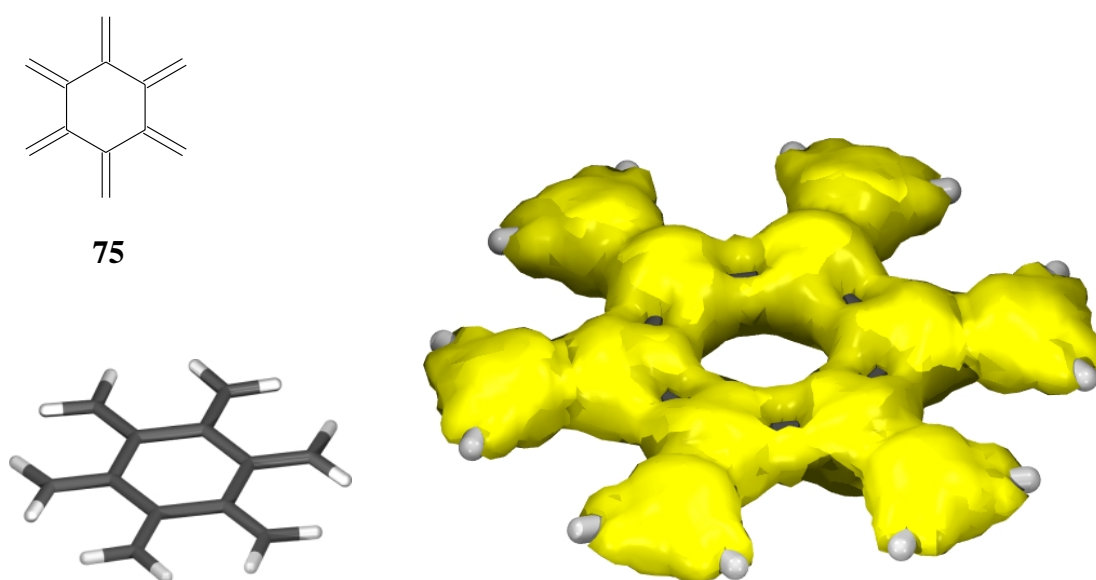


Abbildung 4.19: AIS beim 6-Radialen. Isooberfläche bei 0,026 au.

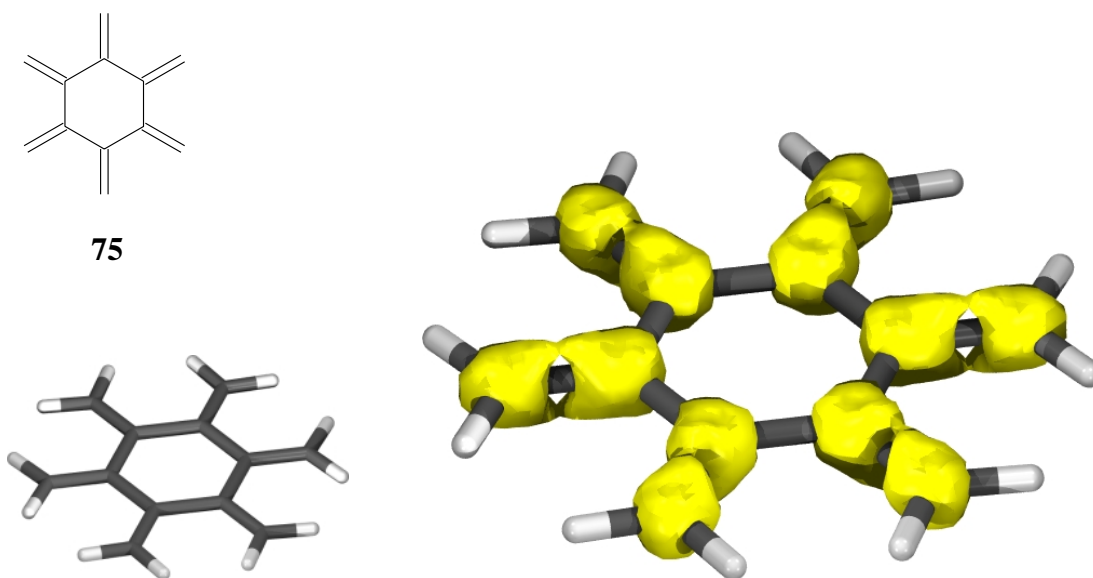


Abbildung 4.20: AIS_{π} beim 6-Radialen. Isooberfläche bei 0,026 au.

ihren beobachteten Eigenschaften [115, 116]. Ebenso ist es vereinbar mit Berechnungen der Resonanzenergien [117].

Betrachtet man die AIS-Isooberflächen (Abbildungen 4.17 und 4.19), so sind Verbrückungen zwischen den einzelnen Doppelbindungen zu erkennen, wie sie auch in **66** auftreten. Aufgrund der Form der Verbrückung ist aber auch hier deutlich eine Unterscheidung zwischen aromatischen und nichtaromatischen Systemen möglich.

Monocyclische aromatische Ionen: Das Cyclopropenylum-Kation **76**, das Cyclopentadienid **77** und das Cycloheptatrienylum-Kation **78** sind wohl die bekanntesten Vertreter dieser Substanzklasse. Nach der Hückel-Regel und experimentellen Studien [118, 119] handelt es sich bei den Teilchen um Aromaten. Die Darstellung der AIS_{π} von **77** und **78** (Abbildungen 4.25 und 4.27) unterstützen diese Behauptung. Gleichzeitig ist erkennbar, daß die Aromatizität von **77** geringer ist. Dieser Effekt ist ebenfalls bekannt und wird darauf zurückgeführt, daß die jeweils beiden energiereichsten besetzten π -Orbitale in **77** höher liegen als in **78** und somit die Resonanzenergie geringer ausfällt [120].

76 weist dagegen eine Besonderheit auf. Die AIS_{σ} ist hier deutlich größer als die AIS_{π} (siehe Abbildungen 4.23 und 4.22). Vergleicht man die Summe von AIS_{σ} und AIS_{π} , die in Abbildung 4.21 gezeigt ist, so fällt auf, daß der wesentliche Beitrag zum Ringstrom den σ -Orbitalen zuzuschreiben ist [90].

Annulene: Die Annulene, zu denen auch das Benzol und das Cyclobutadien gehören, bilden eine homologe Reihe von Aromaten und Antiaromaten [121]. Entspre-

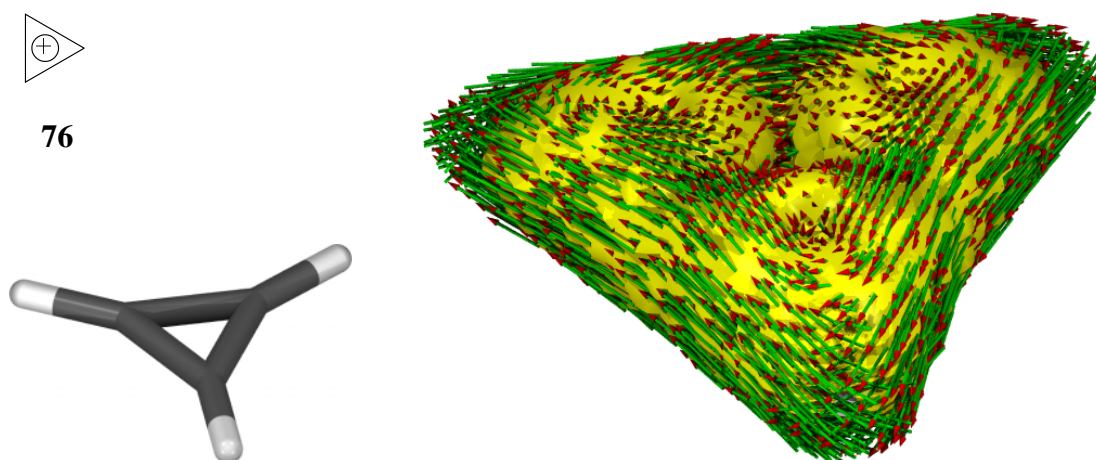


Abbildung 4.21: AIS beim Cyclopropenylum-Kation. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

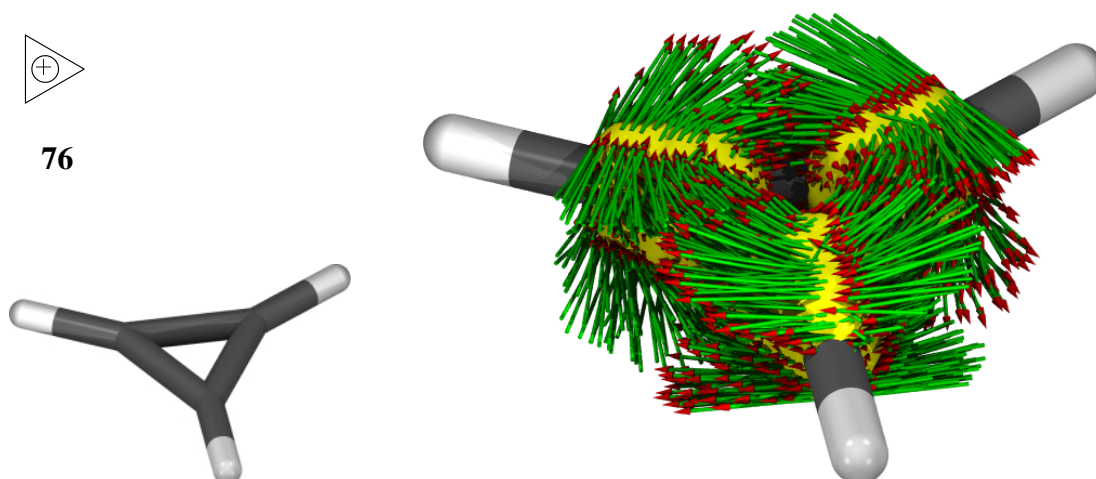


Abbildung 4.22: AIS_π beim Cyclopropenylum-Kation. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

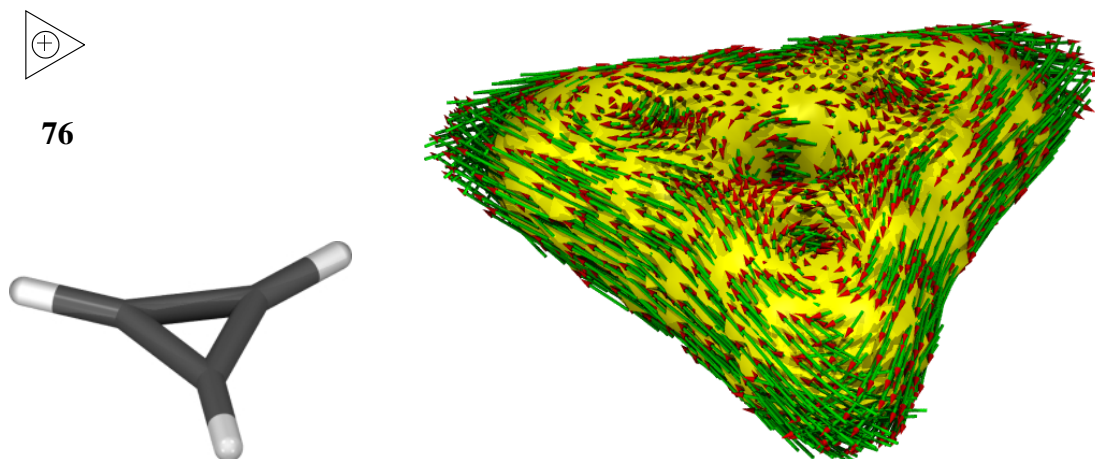


Abbildung 4.23: AIS_{σ} beim Cyclopropenylum-Kation. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

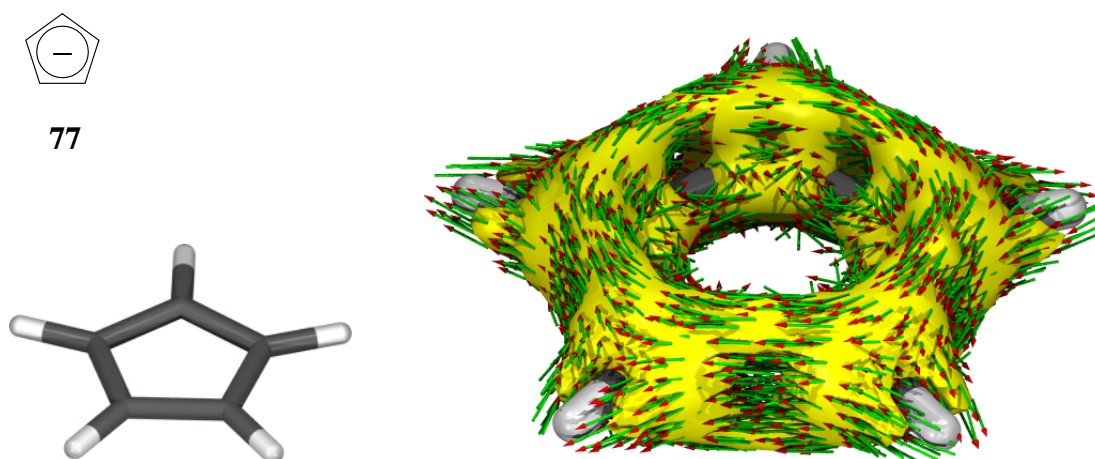


Abbildung 4.24: AIS beim Cyclopentadienid. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

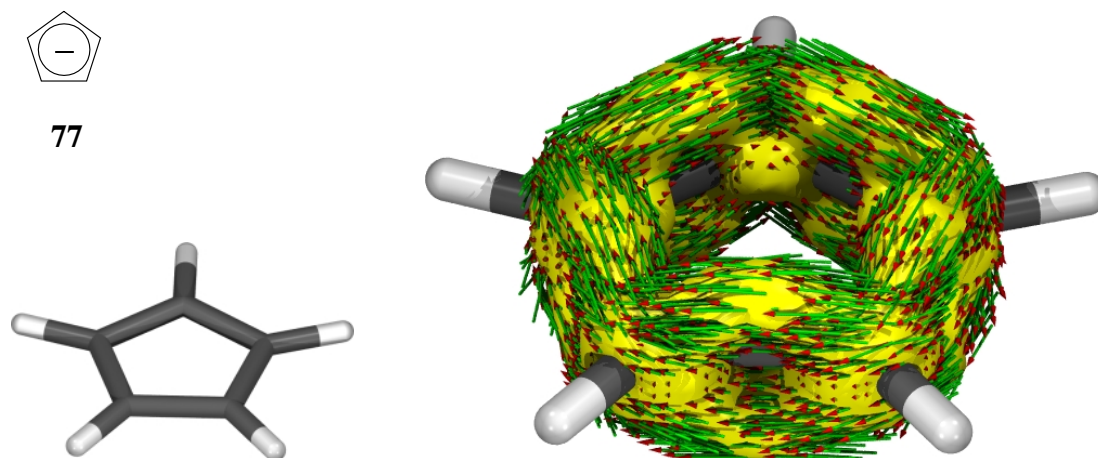


Abbildung 4.25: AIS_{π} beim Cyclopentadienid. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

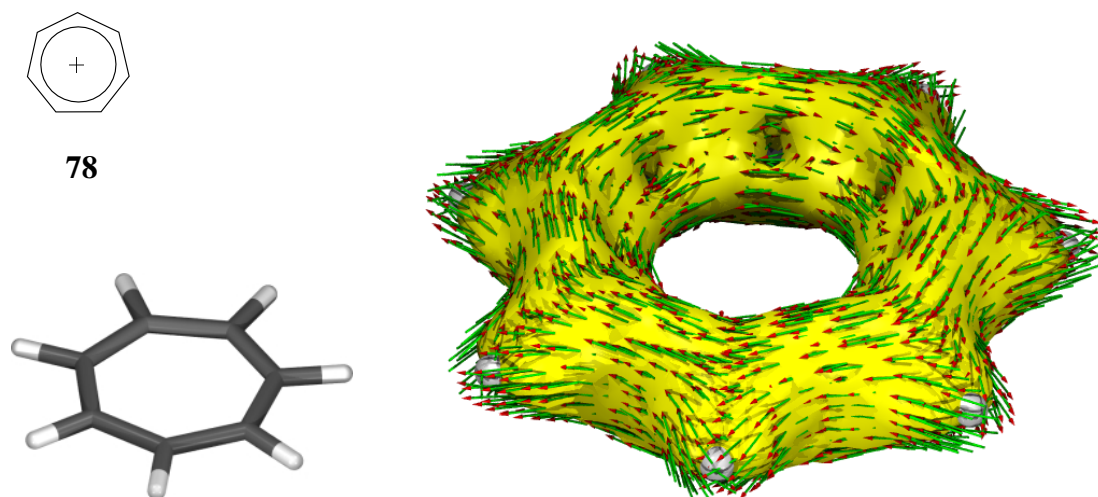


Abbildung 4.26: AIS beim Cycloheptatrienylum-Kation. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

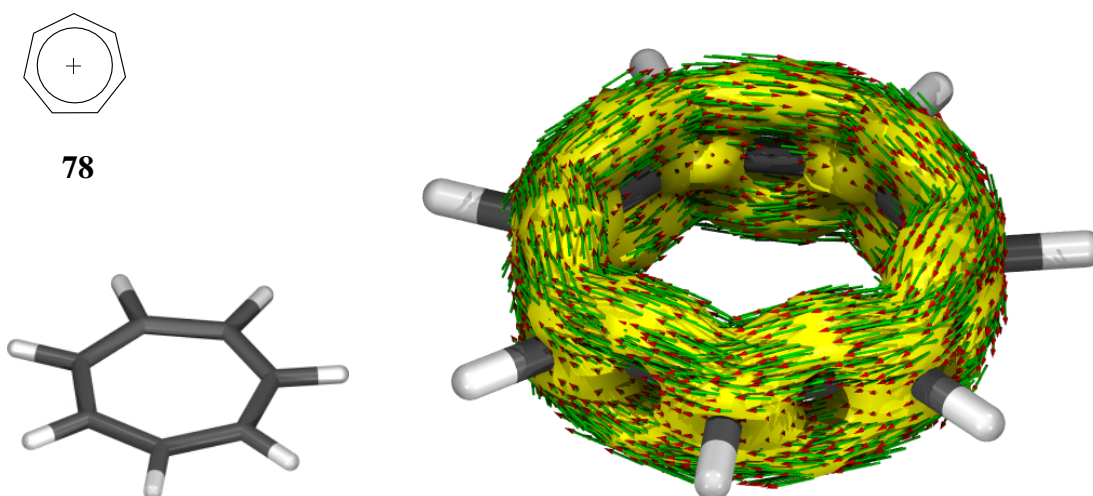


Abbildung 4.27: AIS π beim Cycloheptatrienyl-Kation. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

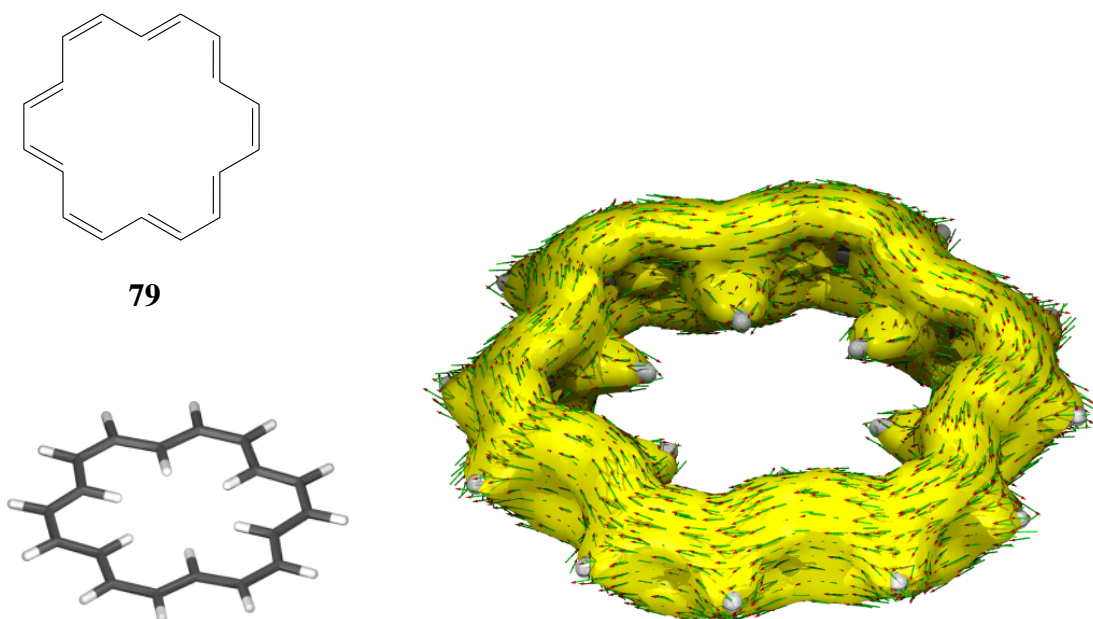


Abbildung 4.28: AIS beim [18]Annulen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

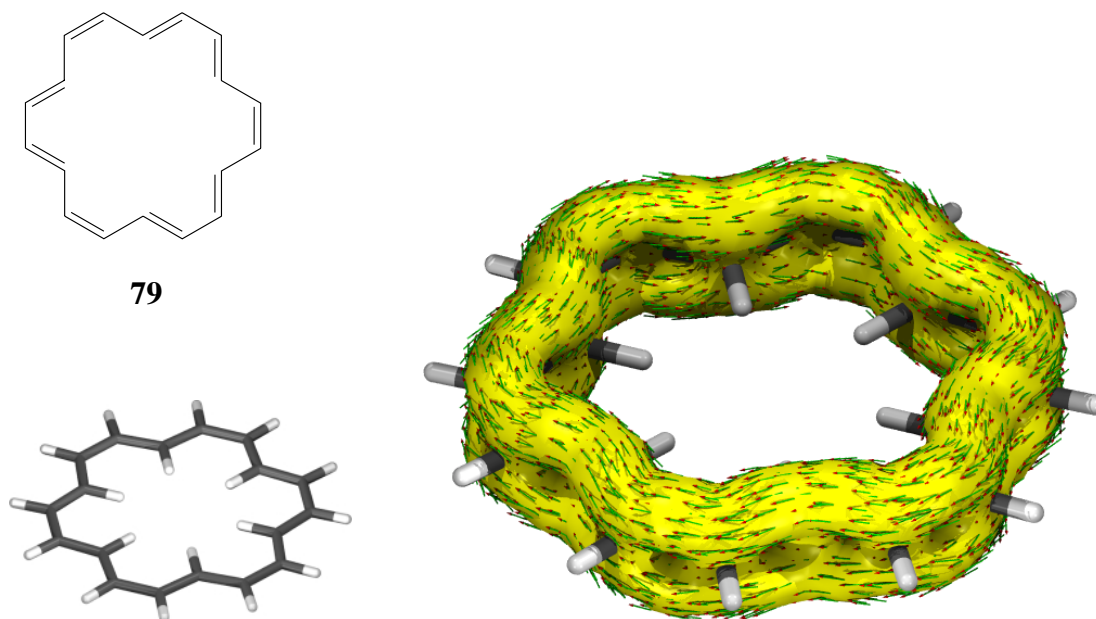


Abbildung 4.29: AIS_π beim [18]Annulen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

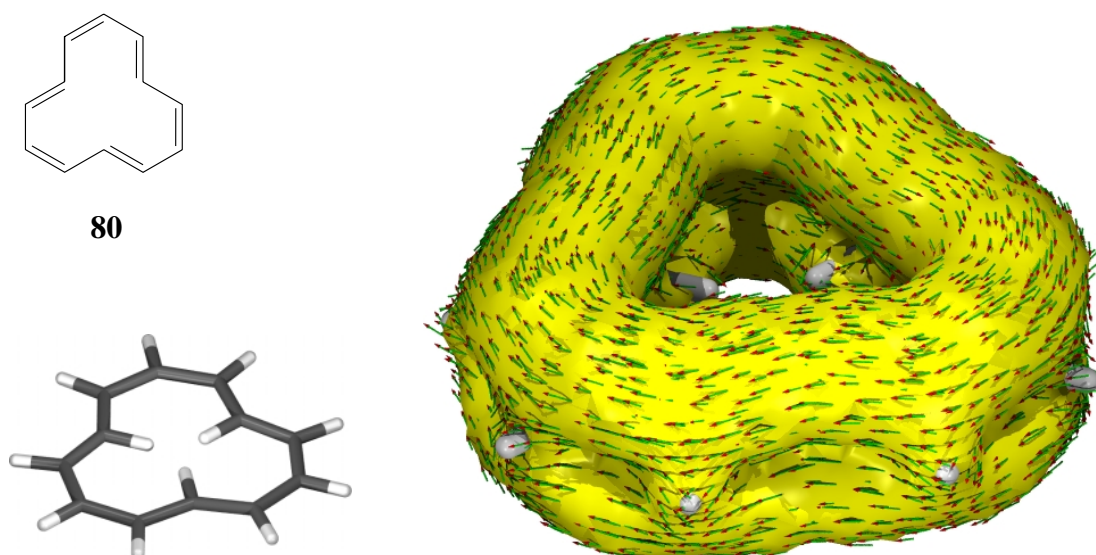


Abbildung 4.30: AIS beim [12]Annulen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

chend der Hückel-Regel und experimentellen Untersuchungen ist [18]Annulen **79** aromatisch, während [12]Annulen **80** antiaromatisch ist. Die Abbildungen 4.28 und 4.30 bestätigen dies. **79** weist erwartungsgemäß einen diamagnetischen Ringstrom auf, **80** hingegen einen paramagnetischen. Die AIS-Isooberflächen sind ringförmig geschlossen. Interessant ist der Aspekt, daß die AIS in antiaromatischen Systemen erheblich größer ist als in aromatischen. Hierauf wird noch näher bei der Untersuchung des Cyclobutadiens eingegangen.

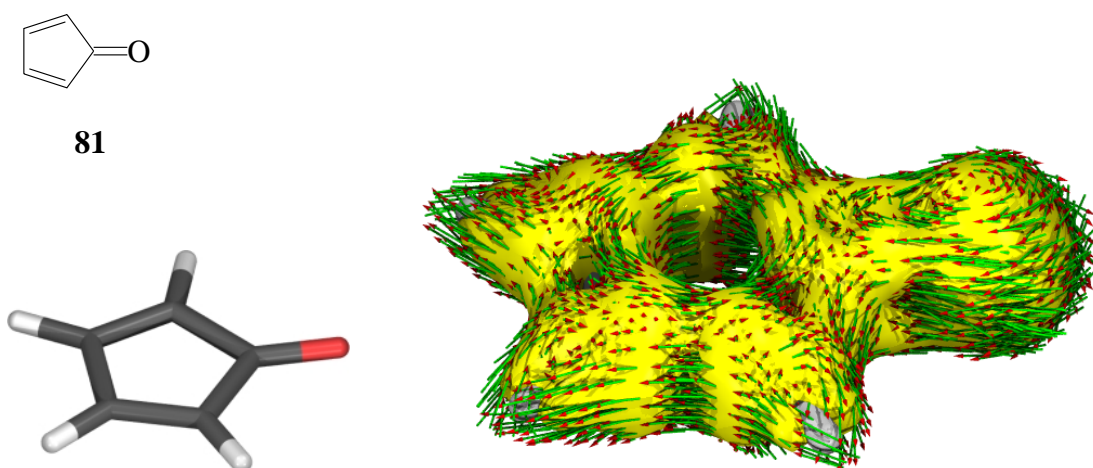


Abbildung 4.31: AIS beim Cyclopentadienon. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

Annulenone: Aufgrund der Polarität der C-O-Doppelbindung und der damit dem Ring zugeschriebenen partiellen positiven Ladung sind die Annulenone ebenfalls als eine Verbindungsklasse betrachtet worden, die sich nach der Hückel-Regel in Aromaten und Antiaromaten einteilt [122]. Dies wurde am Beispiel des Cyclopentadienons **81** und des Tropons **82** untersucht.

Die Abbildungen 4.32 und 4.34 zeigen die AIS $_{\pi}$ dieser Verbindungen. Das Tropon sollte aufgrund der dem Ring zugeschriebenen 6 Elektronen aromatischen Charakter und damit einen diamagnetischen Ringstrom aufweisen. Abbildung 4.34 bestätigt dies. Allerdings ist auch anzumerken, daß die AIS-Isooberfläche nicht ringförmig geschlossen erscheint, sondern eher nicht-aromatischen linear konjugierten Systemen ähnelt. Offenbar ist der aromatische Charakter recht gering.

In **81** kann eine ähnliche Schlußfolgerung gezogen werden. Die vier dem Ring zugeordneten Elektronen zeigen einen paramagnetischen Ringstrom und offenbaren damit den antiaromatischen Charakter der Verbindung. Hier gilt allerdings die gleiche Einschränkung wie bei **82**.

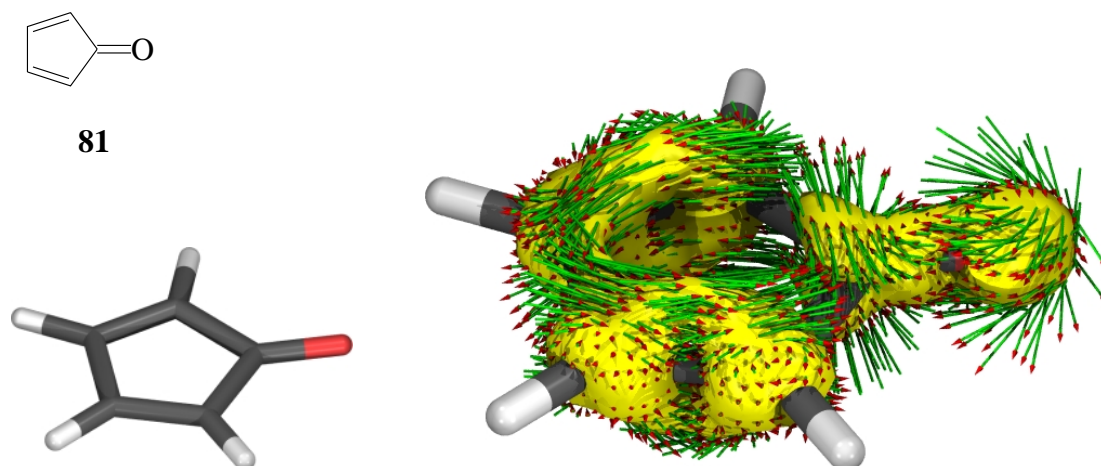


Abbildung 4.32: AIS_{π} beim Cyclopentadienon. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

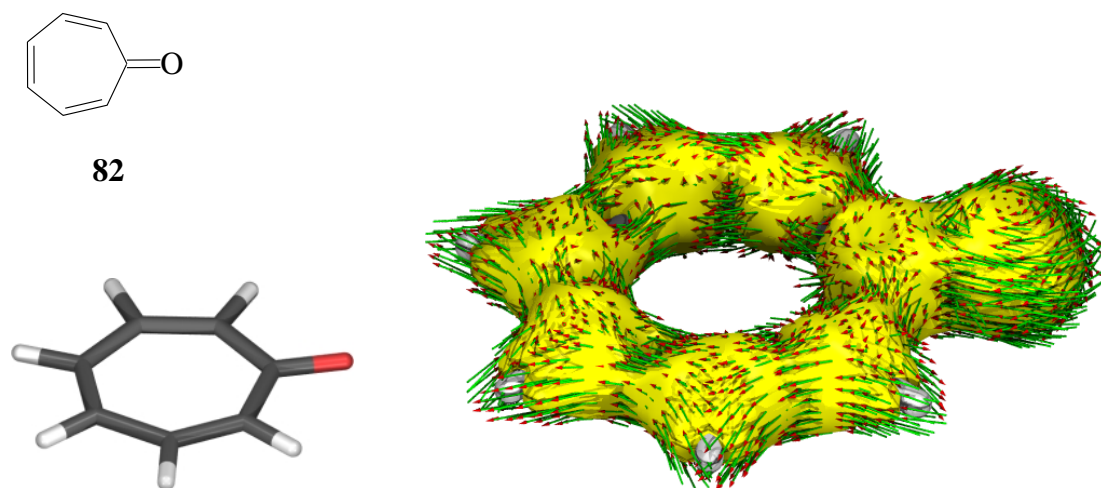


Abbildung 4.33: AIS beim Tropon. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

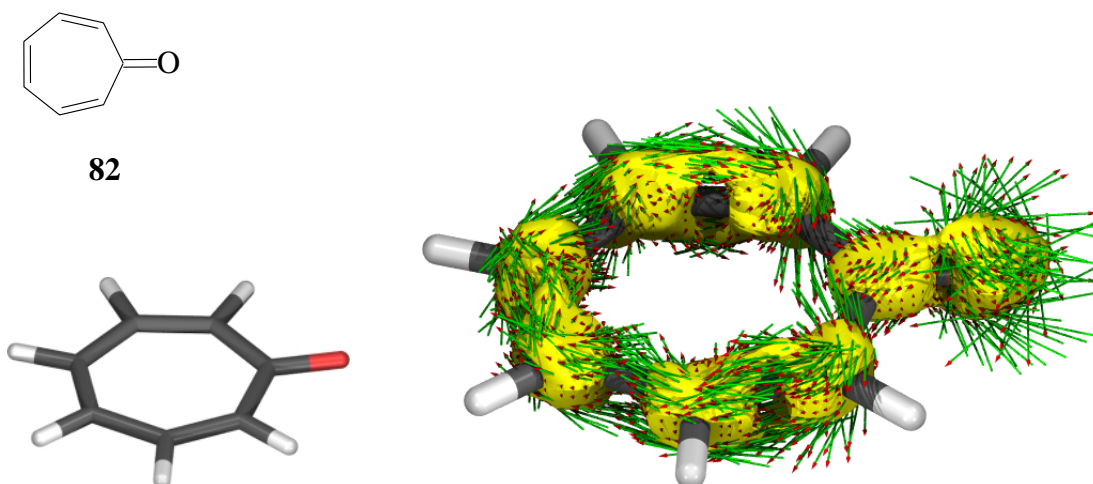


Abbildung 4.34: AIS_{π} beim Tropon. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

Die Darstellung der AIS-Isooberflächen in Abbildungen 4.31 und 4.33 zeigen im wesentlichen dieselben Aspekte. Hervorzuheben ist allerdings, daß der paramagnetische Ringstrom in **81** fast vollständig von diamagnetischen Strömen, die in den σ -Orbitalen induziert werden, überlagert wird.

Dreifachbindungen enthaltende Aromaten: Wie in Abschnitt 4.4.1.1 gezeigt, führt die lineare Konjugation von zwei Dreifachbindungen nicht zu einer Verschmelzung der AIS-Isooberflächen der beiden π -Systeme. Anders verhält es sich in Aromaten und Antiaromaten, die über Dreifachbindungen verfügen.

Als Beispiel ist hier das Cyclooctadeca-1,7,13-trien-3,5,9,11,15,17-hexain **83** gezeigt. Die cyclische Konjugation schwächt die starke Bindungsalternanz¹⁰ und führt gleichzeitig zu einer zusammenhängenden AIS-Isooberfläche.

Heteroatom-Analoga des Benzols: Sila- und Phosphabenzolderivate stellen besonders eindrucksvolle Beispiele dafür dar, daß Verbindungen, die doppeltgebundenes Silizium enthalten, weniger stabil sind als Verbindungen mit doppeltgebundenem Phosphor. Silabenzolderivate dimerisieren so schnell, daß die meisten Vertreter dieser Substanzklasse nur in einer inerten Matrix bei sehr tiefen Temperaturen beständig sind, während Phosphabenzolderivate bei Raumtemperatur stabil sind und erst beim Erhitzen auf 100 °C zu Diels-Alder-Reaktionen befähigt sind [123, 124, 125].

¹⁰Die Längen der zentralen Einfachbindungen zwischen zwei Dreifachbindungen betragen in **83** 134 pm, in **67** dagegen 137 pm. Für die Dreifachbindungen selbst werden 123 pm (**83**) beziehungsweise 121 pm (**67**) berechnet (Becke3LYP/6-31G*).

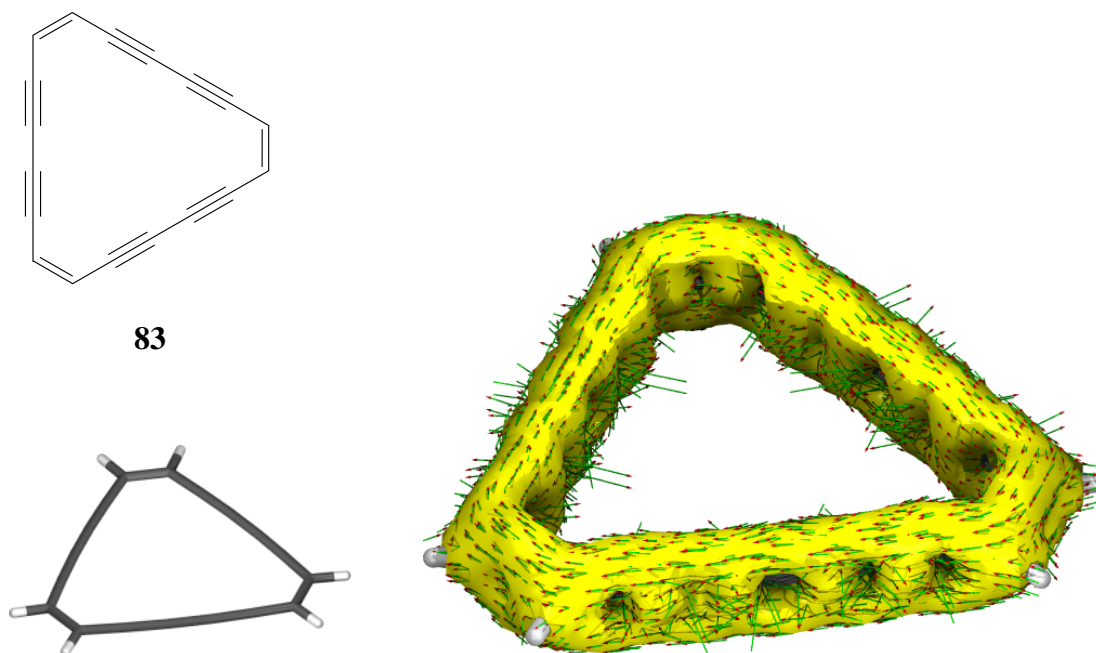


Abbildung 4.35: AIS beim Cyclooctadeca-1,7,13-trien-3,5,9,11,15,17-hexain. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

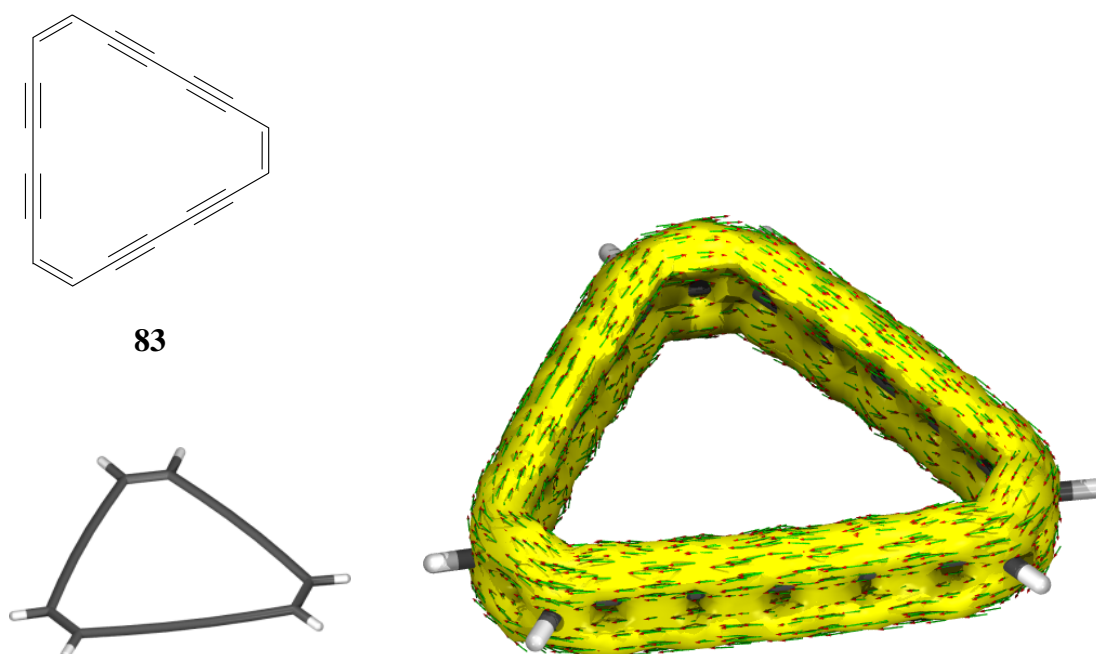


Abbildung 4.36: AIS π beim Cyclooctadeca-1,7,13-trien-3,5,9,11,15,17-hexain. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

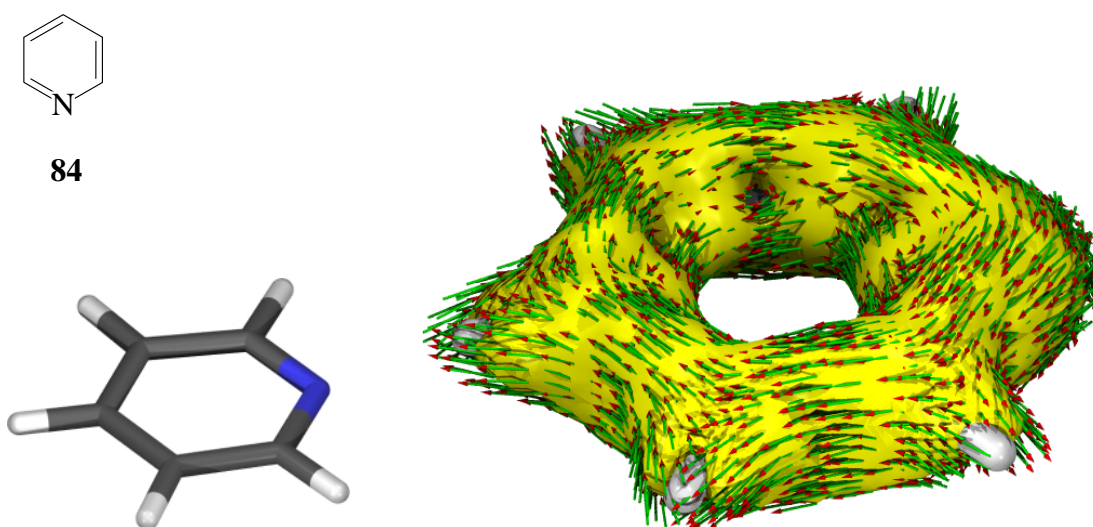


Abbildung 4.37: AIS beim Pyridin. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

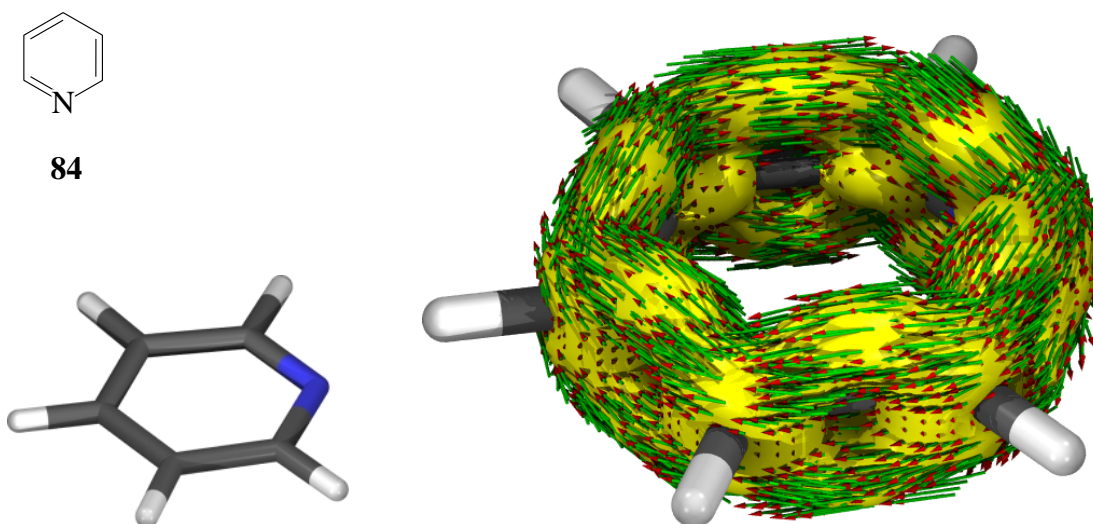


Abbildung 4.38: AIS π beim Pyridin. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

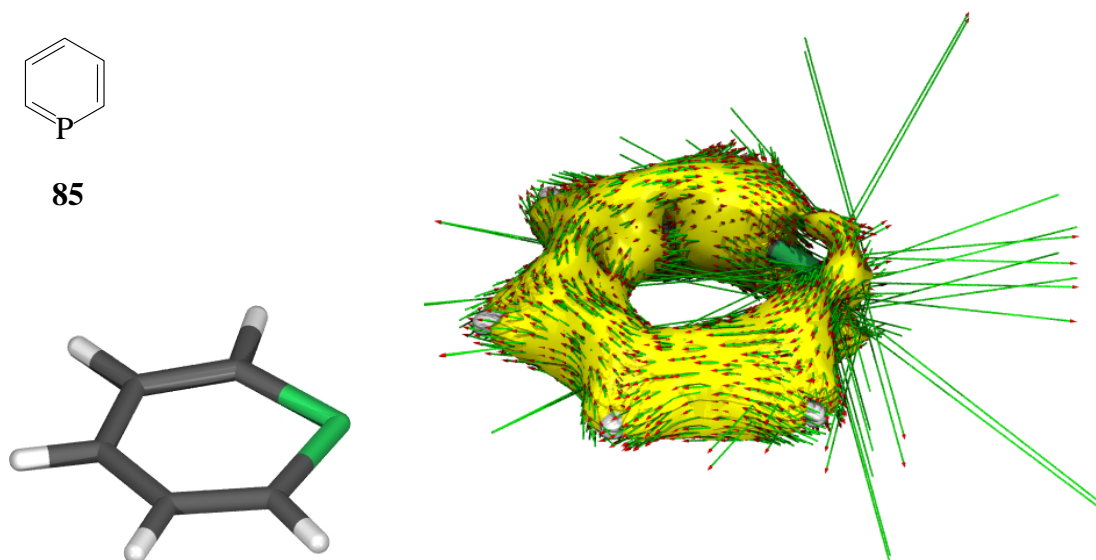


Abbildung 4.39: AIS beim Phosphabenzol. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

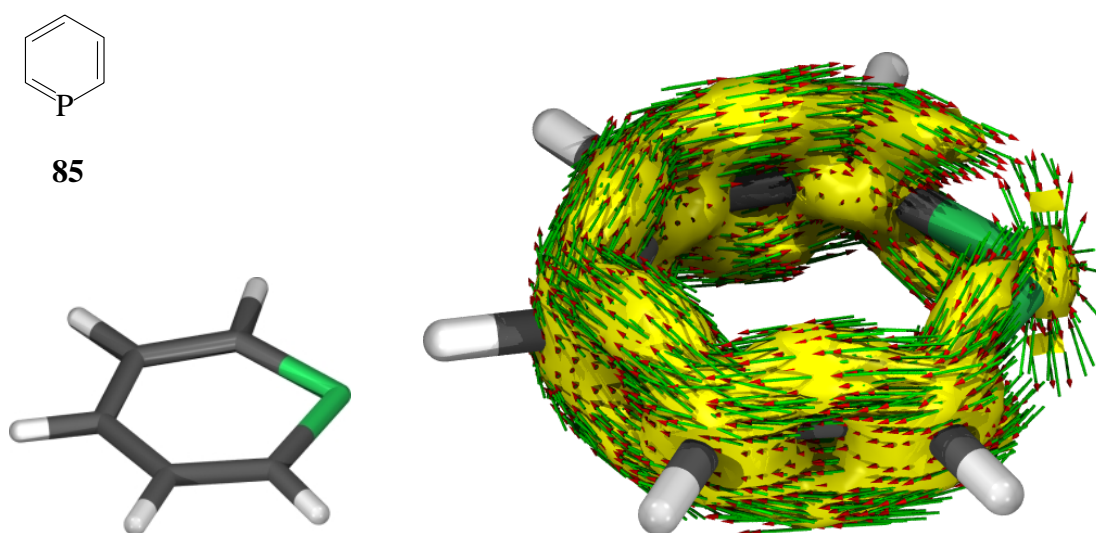


Abbildung 4.40: AIS_π beim Phosphabenzol. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

Grund dafür ist vermutlich die geringere Resonanzenergie im Fall der Silabenzole. Während Phosphabenzole erwiesenermaßen zu den Aromaten gezählt werden können [126], ist diese Frage im Falle der Silabenzole wegen ihrer geringen Stabilität [127] aufgrund von Experimenten schwierig zu beantworten.

Mit Hilfe der AIS können die beiden Systeme leicht verglichen werden. Zusätzlich dazu wurde auch Pyridin **84** als definitiv aromatisches und stabiles Molekül in die Untersuchung mit aufgenommen. Die Topologie der AIS-Isooberflächen aus den Abbildungen 4.37 bis 4.42 lassen sich direkt mit den experimentell beobachtbaren Stabilitäten korrelieren. Während die AIS in **84** die typischen Merkmale von Aromaten aufweist, ist in den Abbildungen 4.39 bis 4.42 zu erkennen, daß die AIS in der Nähe der Heteroatome deutlich abnimmt. Während sich in **85** noch eine ringförmig geschlossene Isooberfläche ausbildet, sind im Falle von **86** deutliche Lücken in den Bindungen zum Heteroatom zu sehen.

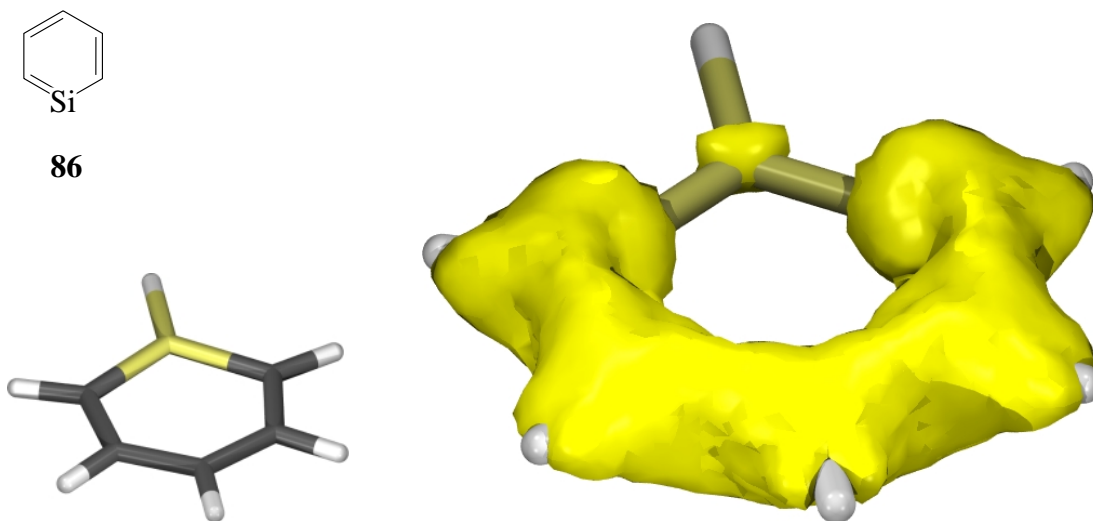


Abbildung 4.41: AIS beim Silabenzol. Isooberfläche bei 0,026 au.

4.4.2.2 Antiaromaten

Als antiaromatisches System ist bereits **80** vorgestellt worden. Das Cyclobutadien **87** zeigt im wesentlichen dieselben Merkmale (siehe Abbildungen 4.43 und 4.44). Auffällig ist der erwartete paramagnetische Ringstrom und die im Vergleich zu Aromaten sehr hohe AIS. Die überraschend hohe AIS ist auf den seinerseits hohen Betrag des paramagnetischen Ringstroms zurückzuführen. Derartig hohe Ströme werden auch von anderen Autoren berichtet, die Systeme mit paramagnetischen Strömen untersucht haben [110, 128, 110]. Möglicherweise beruhen sie aber auf der Tatsache, daß die Rechnung aufgrund fehlender Elektronenkorrelation (Becke3LYP/6-31G*) nur eingeschränkt zur Beschreibung von Antiaromaten einsetzbar ist. Vergleicht man beispiels-

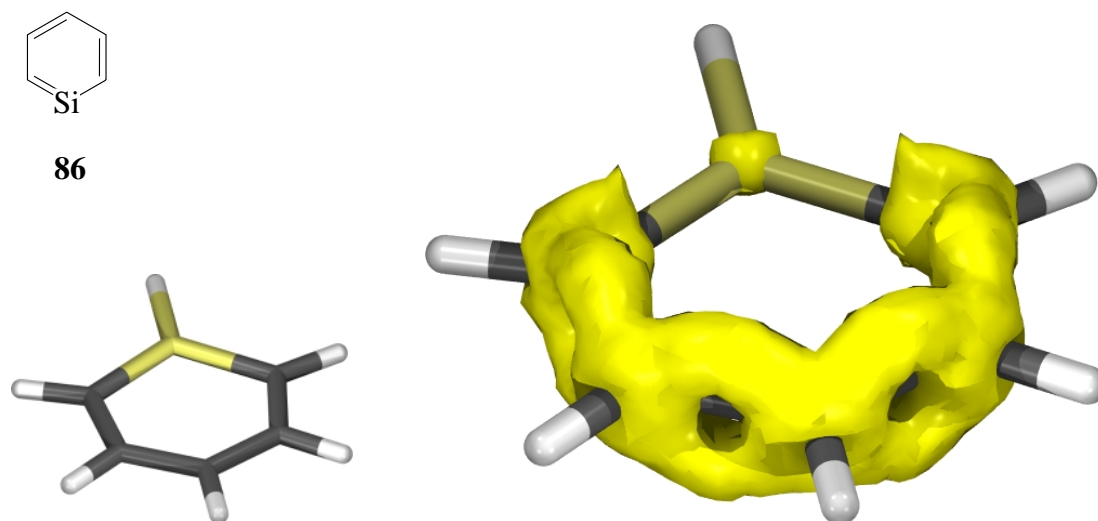


Abbildung 4.42: AIS_π beim Silabenzol. Isooberfläche bei 0,026 au.

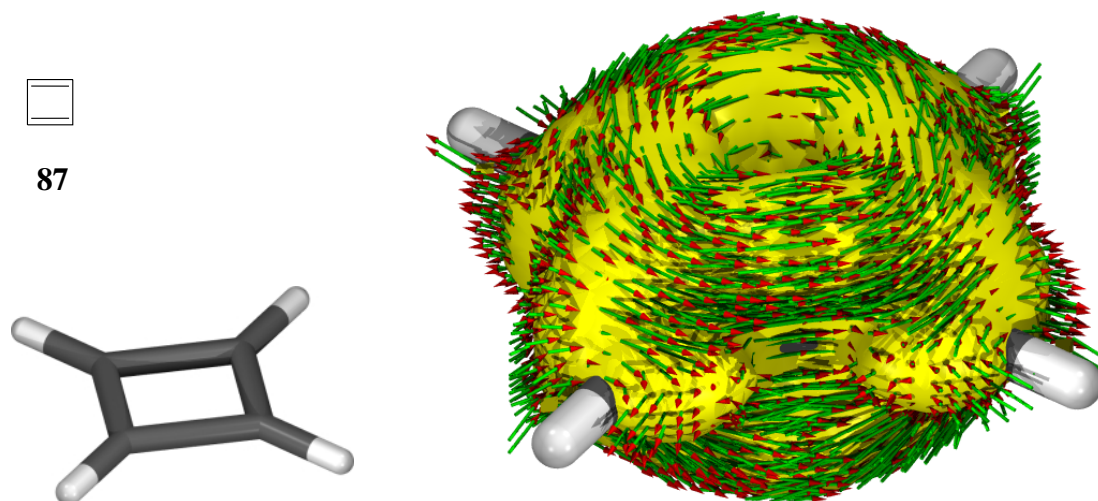


Abbildung 4.43: AIS beim Cyclobutadien. Isooberfläche bei 0,026 au.

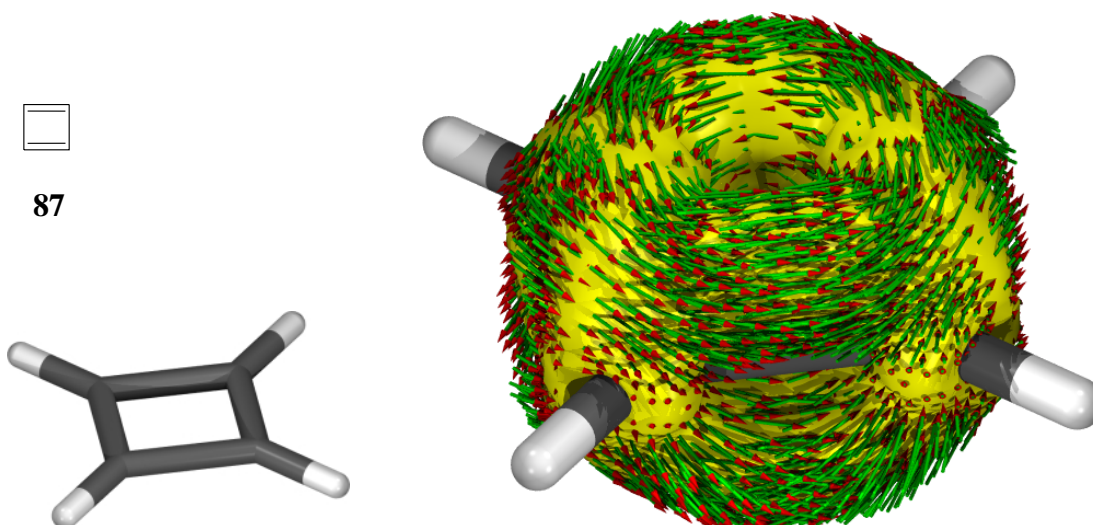


Abbildung 4.44: AIS_{π} beim Cyclobutadien. Isooberfläche bei 0,026 au.

weise die Ergebnisse für magnetische Eigenschaften des Cyclobutadiens wie magnetische Suszeptibilität und NMR-chemische Verschiebung mit und ohne Berücksichtigung der Elektronenkorrelation, so fällt auf, daß bei Vernachlässigung der Korrelation teilweise völlig unzutreffende Werte erhalten werden [129].

4.4.2.3 Kondensierte Systeme

Die bezüglich der induzierten Stromdichte zur Zeit am besten untersuchte Verbindungsklasse ist die Gruppe der kondensierten Aromaten [128, 110, 130, 111, 112]. Interessant ist diese Gruppe von Molekülen deshalb, weil mehrere Möglichkeiten der Ausbildung von Ringströmen denkbar sind. Zum einen betrifft dies die Fragestellung, inwieweit die Ströme über das gesamte Molekülskelett fließen, oder ob es quasi stromlose Bereiche im π -System gibt. Zum anderen ist von Interesse, ob sich das Gesamtbild aus der Summe einzelner Beiträge für jeden Ring zusammensetzt, oder ob sich hauptsächlich Ströme ausbilden, die über eine größere Anzahl cyclisch konjugierter Atome fließen, wie es bei den höheren Annulenen der Fall ist. Es sind auch Situationen vorstellbar, in denen sich Ströme aufteilen oder vereinigen und somit ähnlich wie in einem Widerstandsnetzwerk betrachtet werden können.

Naphthalin und Azulen: Als Beispiele, in denen zwei aromatische Ringe aneinander anelliert sind, wurden das Naphthalin **88** und das dazu isomere Azulen **89** ausgewählt. Beide Moleküle können entweder als gestörte 10-Annulene (**88a** beziehungsweise **89a**) oder als Kombination zweier aromatischer Systeme (**88b** beziehungsweise **89b**) betrachtet werden. Aufgrund der Längen der zentralen Bindungen (Azulen: ca.

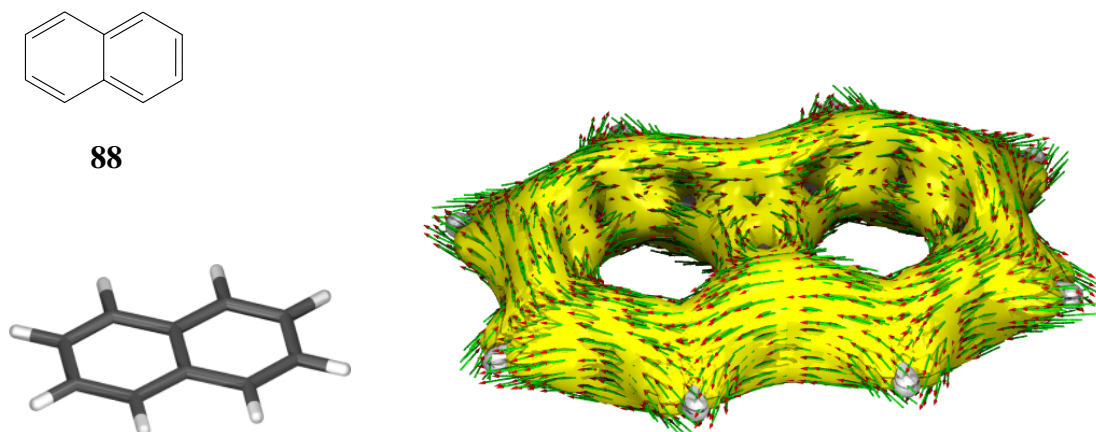


Abbildung 4.45: AIS beim Naphthalin. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

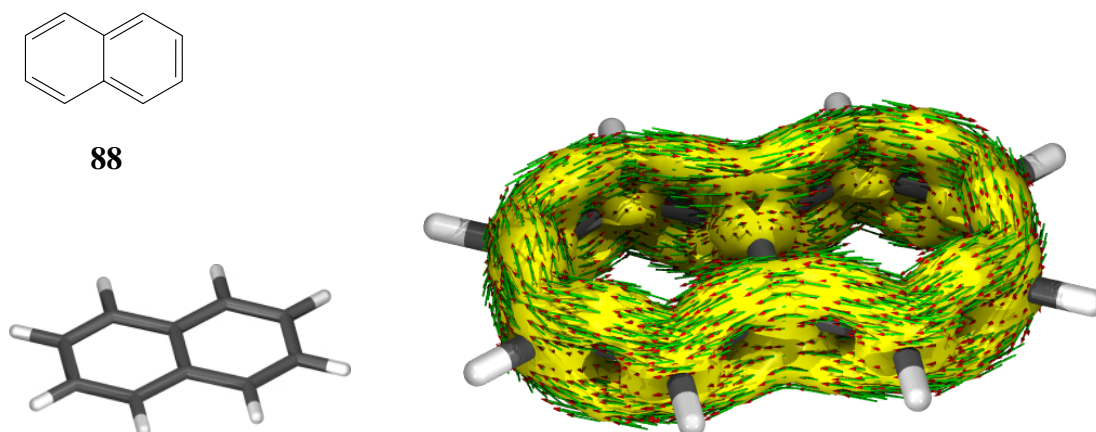


Abbildung 4.46: AIS_π beim Naphthalin. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

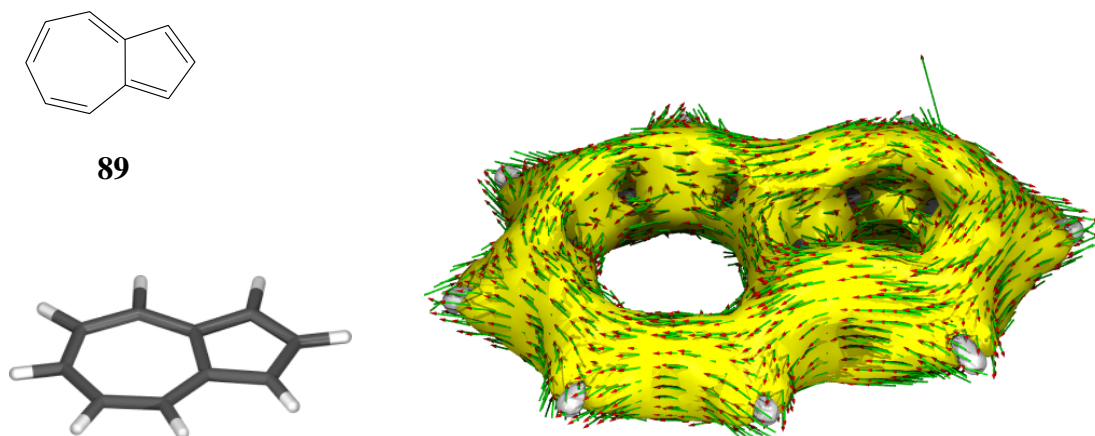


Abbildung 4.47: AIS beim Azulen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

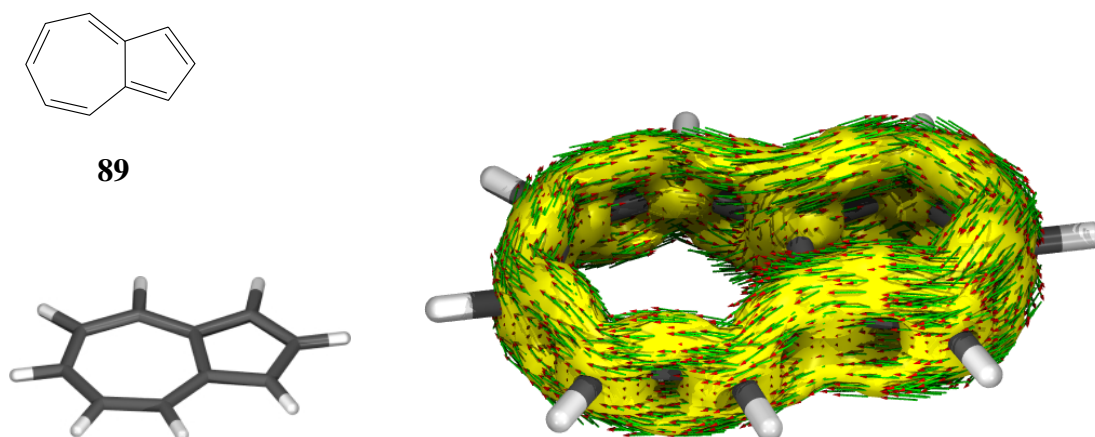
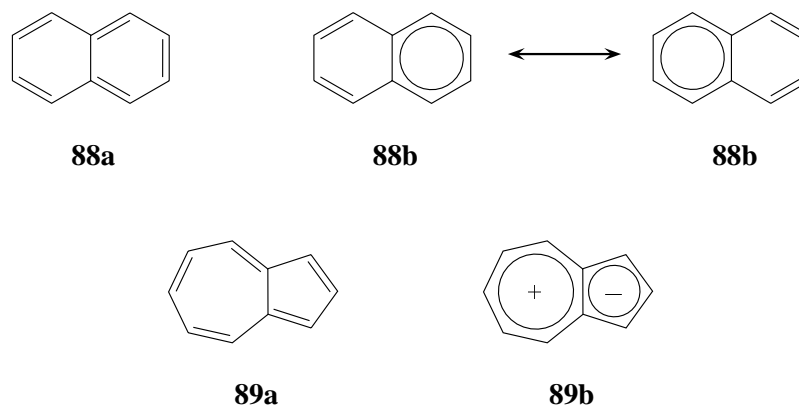


Abbildung 4.48: AIS π beim Azulen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

150 pm, Naphthalin: ca. 142 pm [131]) sind die Strukturen **88b** beziehungsweise **89a** zu favorisieren.



Die beiden Fälle sind aufgrund der AIS-Darstellung allerdings nicht voneinander zu unterscheiden, da sich die Beiträge zur Stromdichte zweier aromatischer Ringe in der gemeinsamen Bindung aufgrund entgegengesetzter Richtung gerade aufheben würden und somit im Endeffekt dasselbe Stromdichtefeld erzeugen wie ein gestörtes Annulen. Die Abbildungen 4.45 bis 4.48 zeigen dieses zu erwartende Resultat.

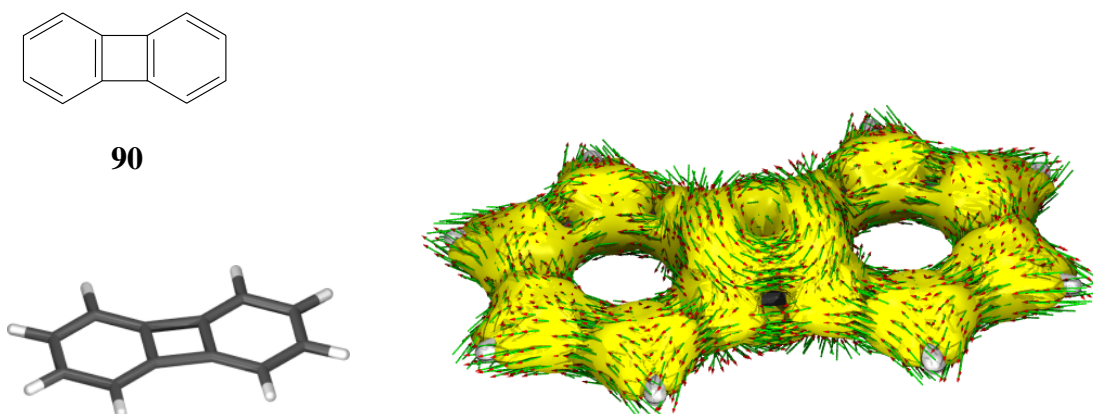


Abbildung 4.49: AIS beim Biphenylen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

Biphenylen und Pentalen: Bei diesen beiden Systemen ist die Unterscheidung zwischen gestörtem Annulen und sich überlagernden Einzelringströmen im Gegensatz zu den vorigen Beispielen möglich. Im Biphenylen **90** gibt es die Möglichkeit, daß das Molekül eher einem antiaromatischen 12-Annulen **90a** oder einer Kombination von zwei Benzol- und einem Cyclobutadienring **90b** entspricht [110].

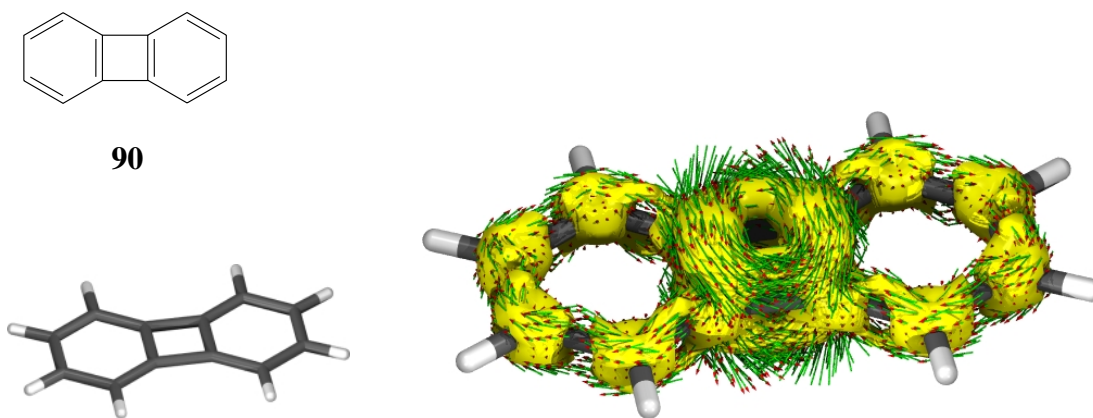


Abbildung 4.50: AIS_{π} beim Biphenylen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

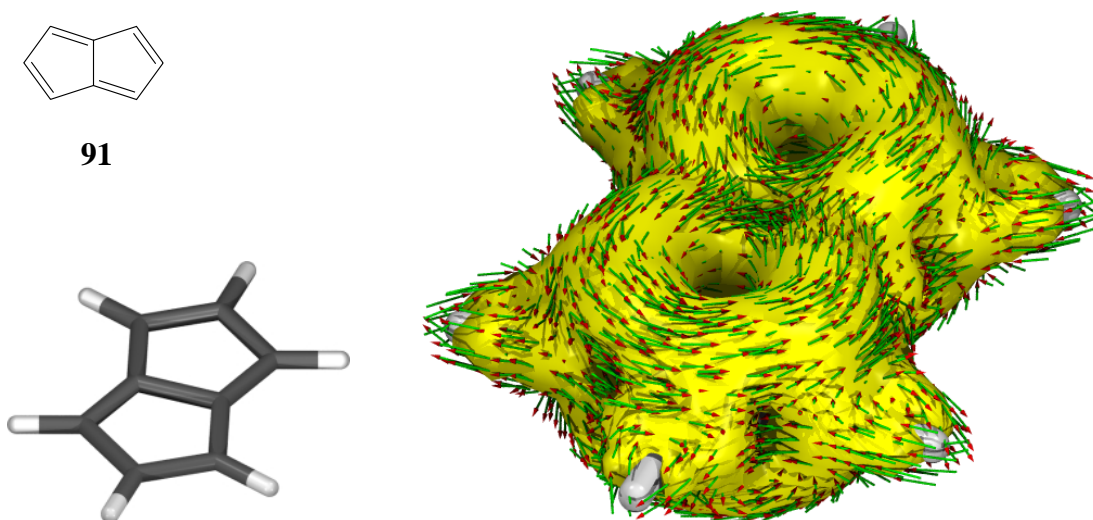


Abbildung 4.51: AIS beim Pentalen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

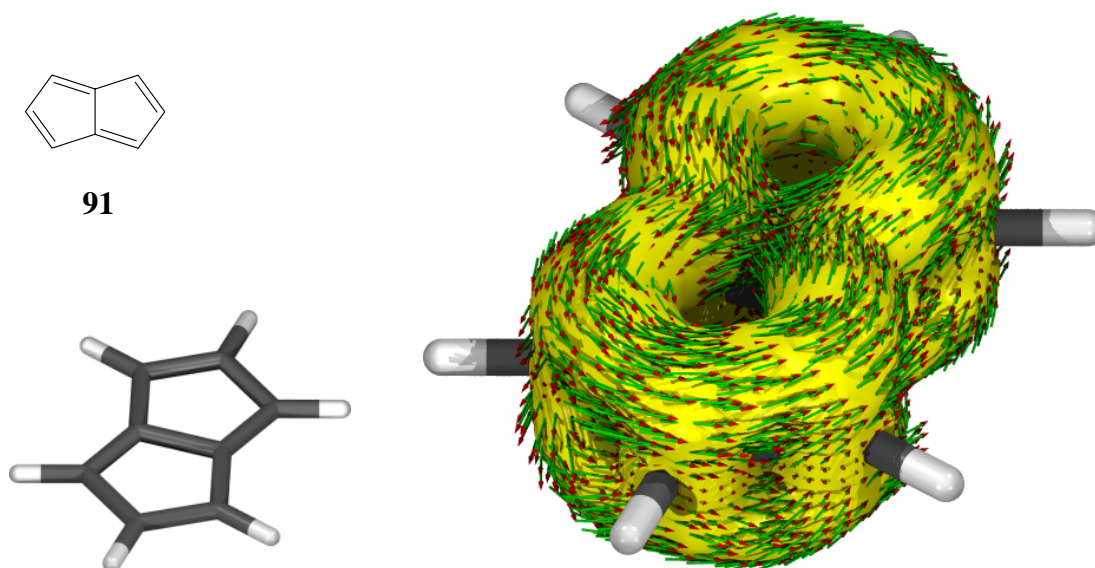
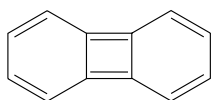
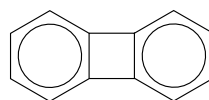


Abbildung 4.52: AIS_{π} beim Pentalen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.



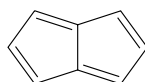
90a



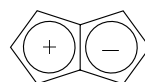
90b

Im letzteren Fall addieren sich dia- und paramagnetischer Ringstrom in den gemeinsamen Bindungen. Dieser Vorstellung entsprechen die Ergebnisse der Rechnungen [110], wie die Abbildungen 4.49 und 4.50 zeigen. Außerdem weist insbesondere Abbildung 4.50 die beiden Benzolfragmente als relativ stark gestörte Aromaten aus. Dies ist an der nicht einheitlich geschlossenen AIS_{π} -Isooberfläche erkennbar.

Beim Pentalen **91** dagegen ist einerseits die antiaromatische 8-Annulen-Struktur **91a** oder die gemischt aromatisch/antiaromatische Struktur **91b** denkbar.



91a



91b

Der letztere Fall würde sich wieder dadurch auszeichnen, daß in der gemeinsamen Bindung Ströme zu beobachten sein müßten. Dies ist allerdings wie in Abbildung 4.51 zu sehen ist, nicht der Fall, womit die Resultate eher für die Struktur **91a** sprechen.

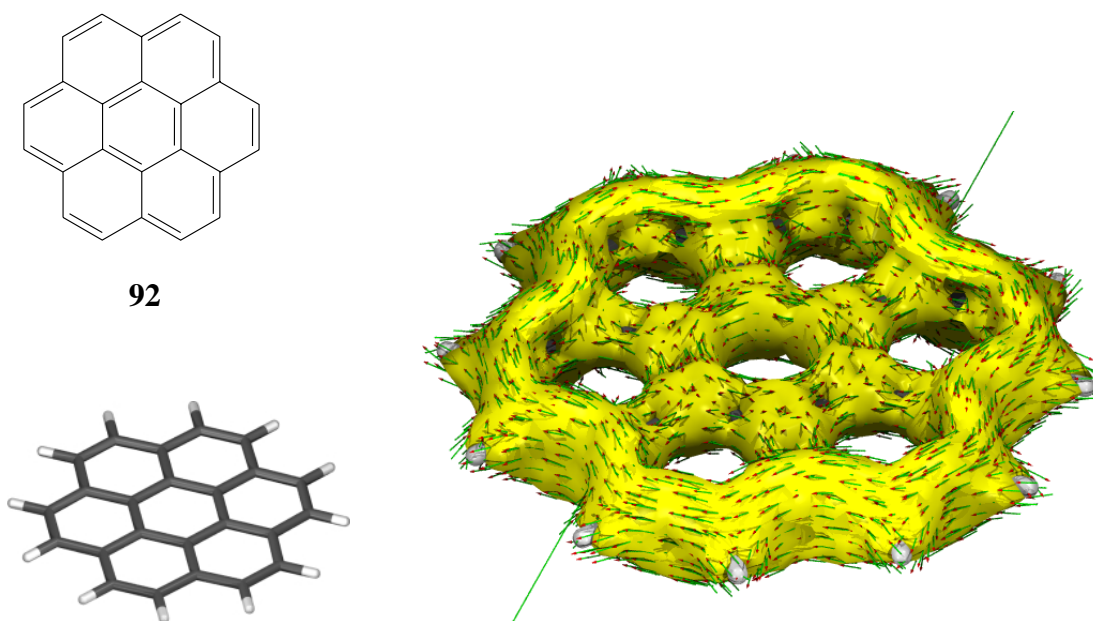


Abbildung 4.53: AIS beim Coronen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

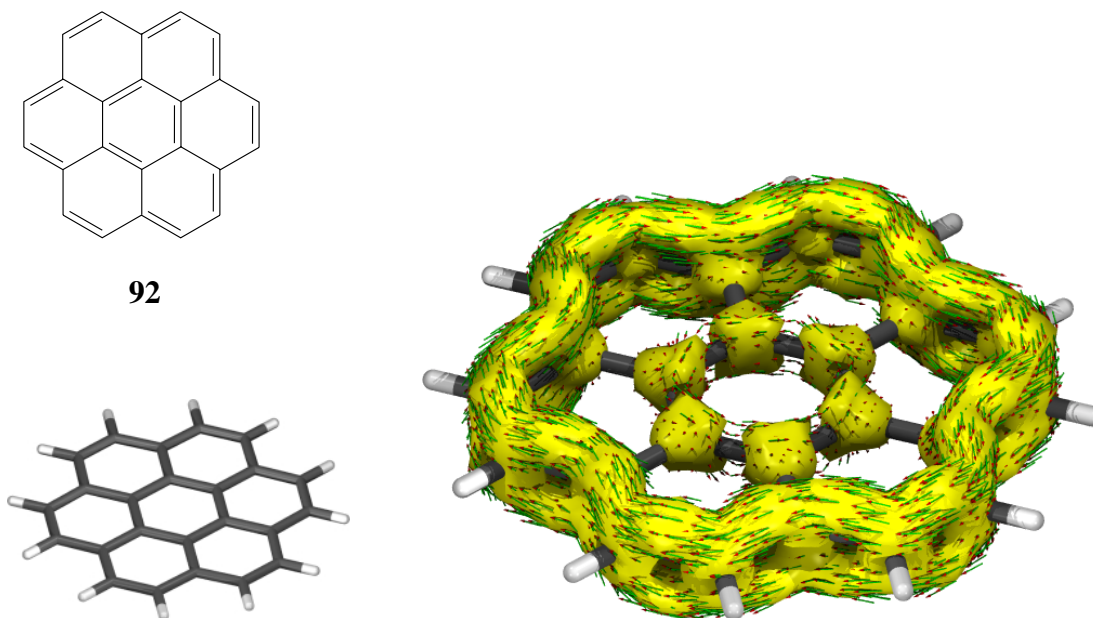
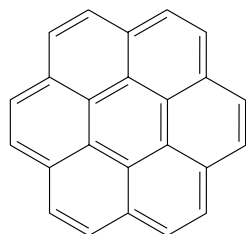
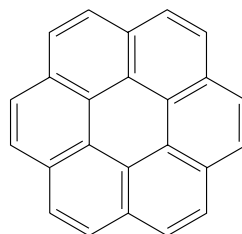
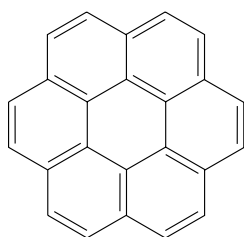
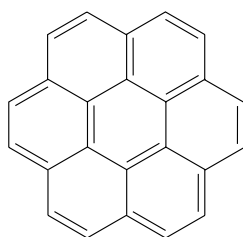
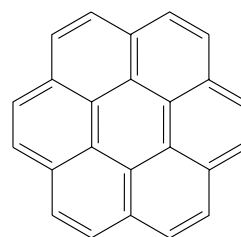


Abbildung 4.54: AIS_π beim Coronen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur Molekülebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

Coronen: Im Coronen **92** lassen sich die fünf möglichen prinzipiellen Strukturen **92a**, **92b**, **92c**, **92d** und **92e** unterscheiden.

**92a****92b****92c****92d****92e**

Bei der bisannulenoïden Struktur **92a** sind zwei konzentrische diamagnetische Ringströme zu erwarten, während sich die Ströme in den Strukturen **92b**, **92c**, **92d** und **92e** im inneren Ring zu einem paramagnetischen Ringstrom überlagern, da in jeder dieser Strukturen aromatische Unterstrukturen aufgefunden werden können, deren Zusammenspiel diese Wirkung hat¹¹. In den radial vom inneren Ring abzweigenden Bindungen sind keine Ströme zu erwarten, da sich dort die einzelnen Beiträge gerade aufheben.

Die Darstellung der AIS-Isooberfläche in Abbildung 4.54 spricht gegen die bisannulenoïde Struktur **92a**, da in dem inneren Sechsring kein diamagnetischer sondern ein schwacher paramagnetischer Strom induziert wird. Der induzierte Strom ist allerdings nicht sehr intensiv, so daß möglicherweise die Struktur **92a** doch einen Beitrag leistet, der in einer Reduktion des paramagnetischen Stroms resultiert.

Dieses Resultat ist im Einklang mit früheren theoretischen Untersuchungen [132, 133], die ebenfalls einen paramagnetischen Ringstrom für den inneren Ring voraussagen. So wird für den inneren Ring beispielsweise ein positiver NICS-Wert berechnet, während die äußeren Ringe einen negativen, dem Benzol ähnlichen Wert produzieren.

¹¹In Struktur **92b** findet man sechs Benzoleinheiten, in **92c** drei Benzol- und eine Phenanthreneinheit, in **92d** eine Benzol und eine Helicen-Unterstruktur und schließlich in **92e** zwei Phenanthreneinheiten.

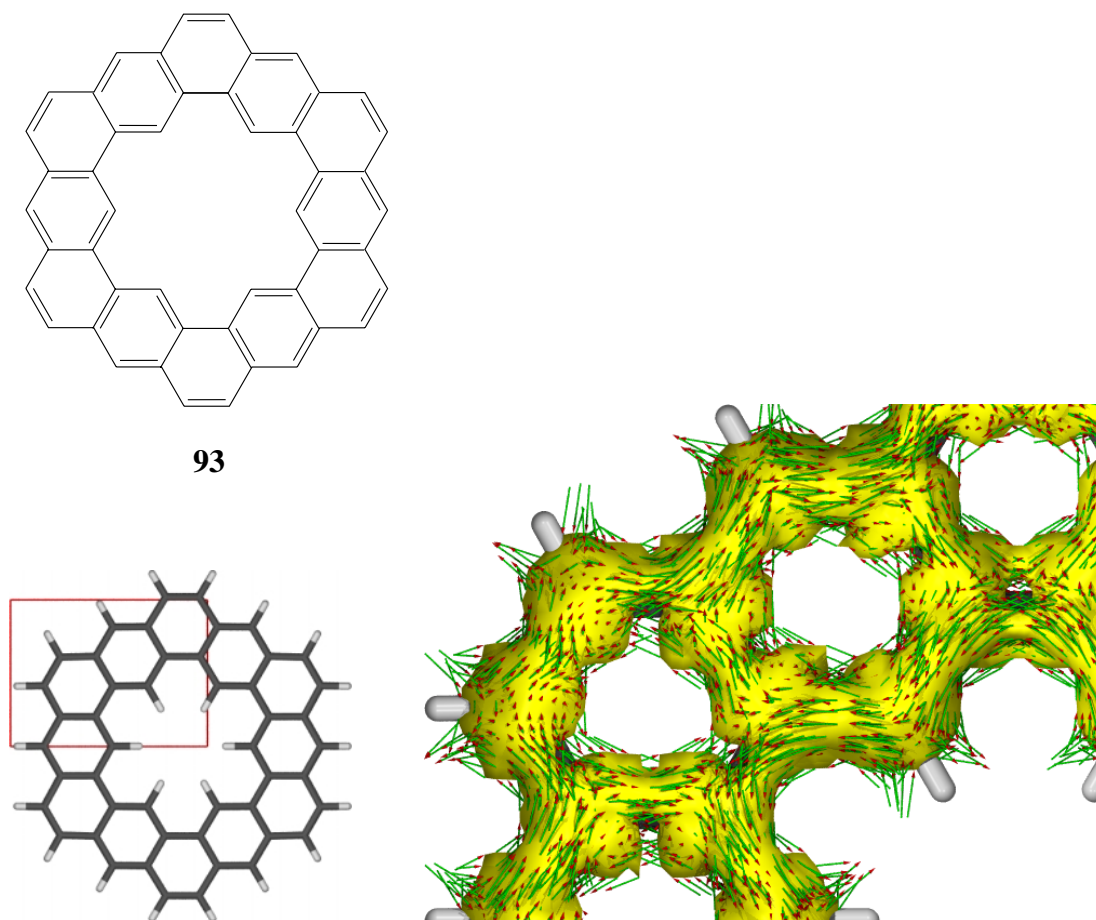
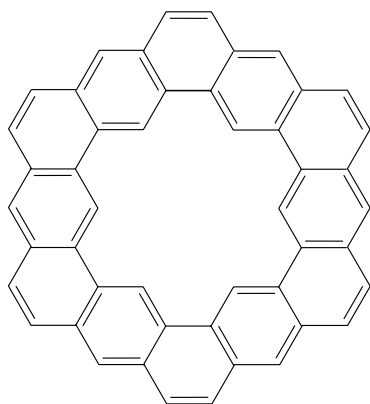


Abbildung 4.55: AIS beim Kekulen. Isooberfläche bei 0,026 au.



93

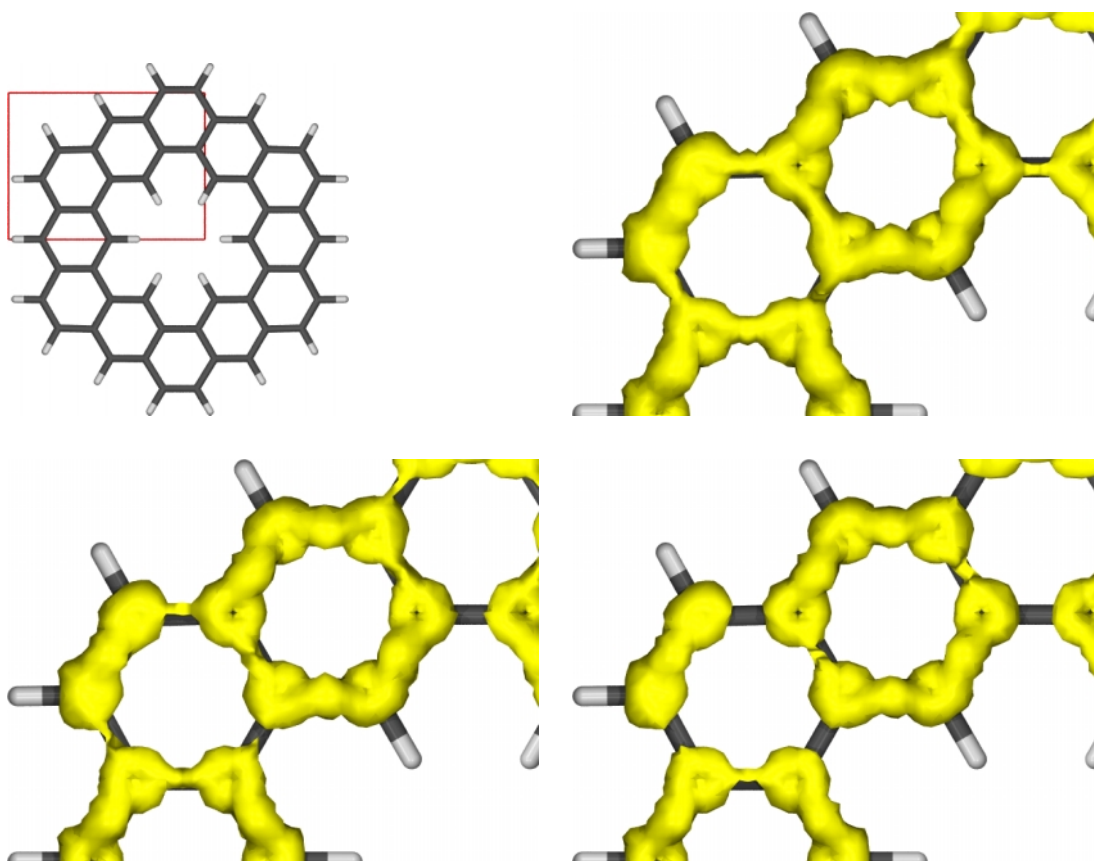
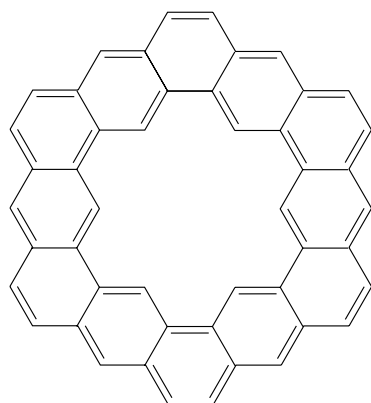
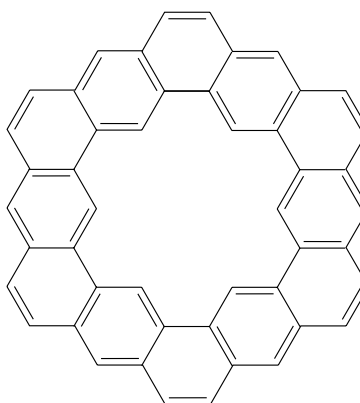


Abbildung 4.56: AIS_π beim Kekulen. Isooberfläche bei verschiedenen Grenzwerten: rechts oben 0,026 au, links unten 0,028 au und rechts unten 0,030 au.

Kekulen: Das Kekulen **93** ist ein weiteres Beispiel für ein System, das bezüglich der Abgrenzung von annulenoide und benzoider Aromatizität Interesse weckt [134, 135, 136, 137, 138]. Die annulenoide Struktur **93a** kann man sich als Verknüpfung eines [18]- mit einem [30]Annulen vorstellen, während die benzoid Struktur **93b** sechs angular anellierte Benzolringe aufweist.

**93a****93b**

Nach der Synthese von **93** [134, 137] ist mit Hilfe der Röntgenstrukturanalyse ein wichtiger Beleg für die Dominanz der Struktur **93b** erbracht worden. Die Darstellung der AIS-Isooberfläche unterstützt diesen Befund (siehe Abbildungen 4.55 und 4.56). Zwar ist die AIS- und die AIS $_{\pi}$ -Isooberfläche bei Verwendung eines Grenzwertes von 0,026 au über alle C-C-Bindungen geschlossen verbunden, jedoch können bei schrittweiser Erhöhung des Grenzwertes feinere Abstufungen hinsichtlich der Delokalisierung von Elektronen über die einzelnen Bindungen detektiert werden.

So zeigt die Abbildung 4.56, daß in der Isooberfläche schrittweise Unterbrechungen entstehen. Zuerst ist der innere Ring betroffen (bei 0,028 au), bei weiterer Grenzwert-erhöhung entstehen auch Unterbrechungen in den Bindungen der Benzol-Kerne zu den C₂-Brücken im äußeren Ring. Die benzoiden Sechsringe in **93b** weisen dagegen immer eine verbundene AIS-Isooberfläche auf.

Da die Verbindungen zu den äußeren C₂-Brücken eine mittlere Stärke aufweisen, ist zu folgern, daß das Gesamtsystem durchaus einem [30]Annulen ähnelt. Der [18]Annulen-Charakter ist dagegen deutlich weniger ausgeprägt. Unterstützt werden diese Interpretationen durch die Betrachtung der Stromdichtevektoren. In den Überbrückungsstellen teilen sich die Ströme auf, so daß nicht nur in den Benzolringen diamagnetische Ringströme entstehen, sondern auch im äußeren Ring. Diese Stromaufteilung führt an den Verzweigungsstellen zu Einschnürungen in der Isooberfläche. Im inneren Ring ist dagegen ein paramagnetischer Ringstrom zu erkennen, der damit gegen einen [18]Annulen-Charakter dieses Rings spricht.

Die aus der Interpretation der AIS-Isooberfläche erhaltenen Resultate stehen im Einklang mit früheren theoretischen Untersuchungen [132] und mit den gemessenen NMR-chemischen Verschiebungen [134]. So wird für die inneren Protonen ein Wert von 10,470 ppm gemessen, der vergleichsweise hoch ist und auf den paramagnetischen Ringstrom im inneren Ring zurückgeführt werden kann. Im äußeren Ring gibt es zwei Sorten von Protonen, die im Verhältnis 2:1 vorkommen. Die Wasserstoffatome an der C_2 -Brücke haben eine geringere chemische Verschiebung (8,010 ppm) als die an den aromatischen Ringen befindlichen Protonen (8,447 ppm), die aber noch eindeutig dem Aromatenbereich zuzuordnen ist. Dies zeigt, daß der äußere Ring durchaus annulenoide Charakter aufweist und die C_2 -Brücken nicht als rein isoliert betrachtet werden können. Die Ringströme in den sechs Benzolringen erhöhen durch ihren diamagnetischen Ringstrom die chemische Verschiebung natürlich in stärkerem Maße.

4.4.2.4 Fullerene

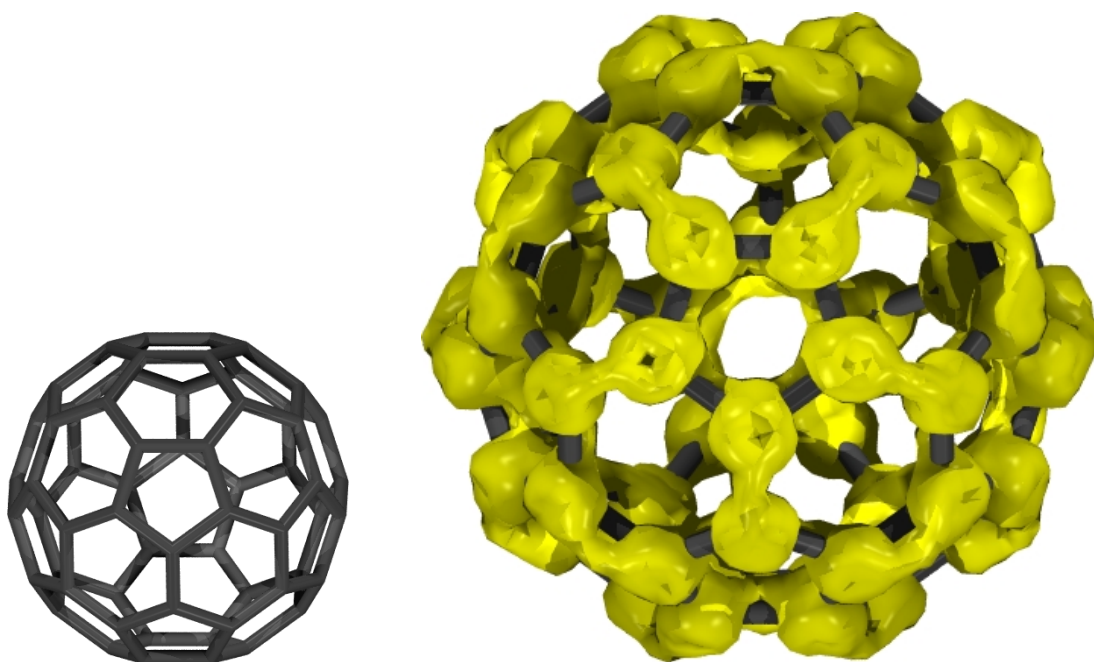


Abbildung 4.57: AIS_π beim C_{60} . Blick auf einen Fünfring. Isooberfläche bei 0,031 au.

Da sich die Fullerene aus Teilstrukturen aufbauen, die aromatischen beziehungsweise antiaromatischen Charakter zeigen¹², stellt sich automatisch die Frage, wie sich diese Systeme bei Anlegen eines Magnetfeldes verhalten.

¹²Im Pycnalen ist beispielsweise die Naphthalin-Unterstruktur aromatisch, während die anellierte Fünfringe antiaromatischen Charakter aufweisen [128, 130].

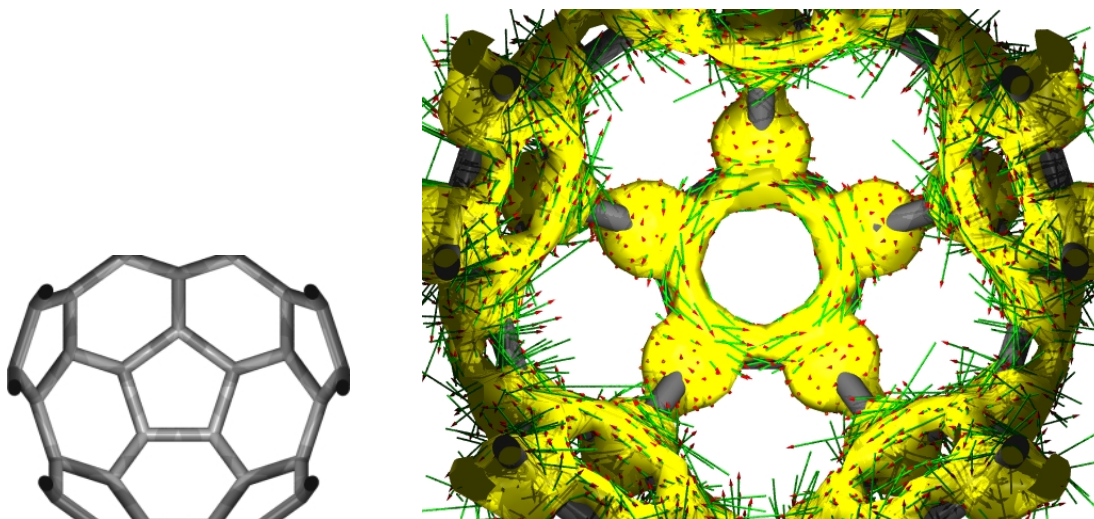


Abbildung 4.58: AIS_π beim C₆₀. Blick auf einen Fünfring vom Inneren des Moleküls. Isooberfläche bei 0,031 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte beim einem externen Magnetfeld, das senkrecht zum betrachteten Fünfring steht, ist durch Pfeile angedeutet.

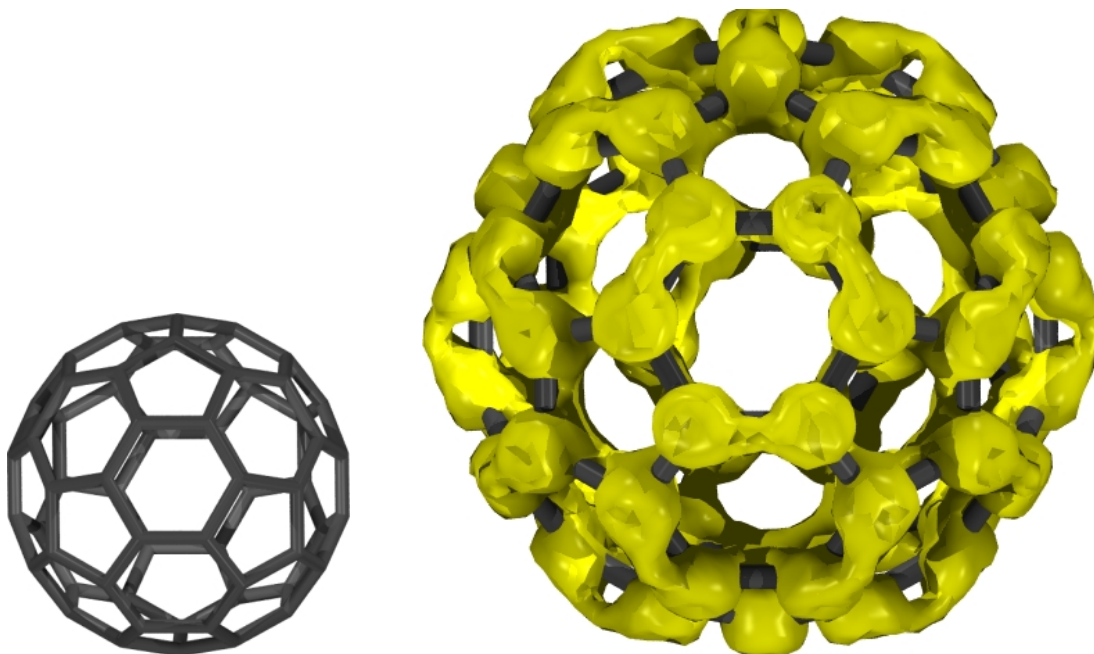


Abbildung 4.59: AIS_π beim C₆₀. Blick auf einen Sechsring. Isooberfläche bei 0,031 au.

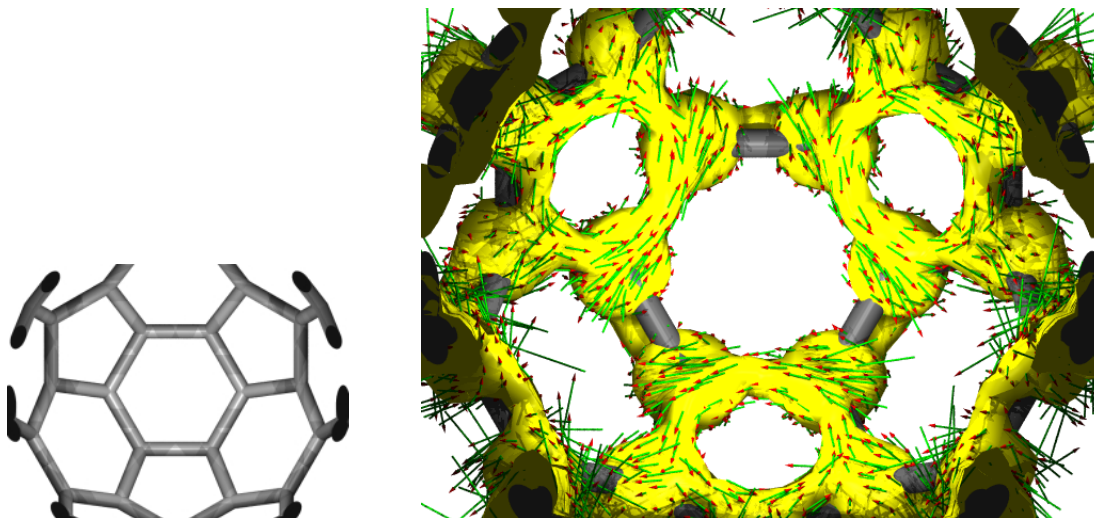


Abbildung 4.60: AIS_{π} beim C_{60} . Blick auf einen Sechsring vom Inneren des Moleküls. Isooberfläche bei 0,031 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte beim einem externen Magnetfeld, das senkrecht zum betrachteten Sechsring steht, ist durch Pfeile angedeutet.

C_{60} : Die Reaktivität des C_{60} entspricht derjenigen eines lokalisierten und elektronenarmen Olefins [139]. Von den über 12000 möglichen Kekule-Strukturen entspricht diejenige, in der die 6-6-Bindungen Doppel- und die 5-6-Bindungen Einzelbindungscharakter haben, am ehesten der experimentell bestimmten Molekülstruktur. Auch die Regioselektivität verschiedener Reaktionen spricht für diesen Befund. Nach theoretischen Untersuchungen ist die Beschreibung des Systems als dreidimensionaler Aromat dagegen eher problematisch [112].

Diese Resultate können direkt mit der AIS_{π} -Darstellung korreliert werden (siehe Abbildungen 4.57 bis 4.60). Die lokalisierten Doppelbindungen sind bei einem Isooberflächengrenzwert von 0,026 au, wie er bisher immer gewählt wurde, noch nicht als solche zu erkennen, sondern die Isooberfläche erstreckt sich ohne Unterbrechung über alle Bindungen im Molekül. Bei leichter Erhöhung des Grenzwerts auf 0,031 au erscheinen dagegen die 6-6-Bindungen deutlich als lokalisierte Doppelbindungen. Offensichtlich liegt der Grad der Delokalisierung zwischen der von **66** und **70**.

Die Abbildungen 4.58 und 4.60 zeigen die Ringströme in einem Fünfring beziehungsweise Sechsring vom Inneren des Moleküls aus gesehen. Im Fünfring ist ein paramagnetischer Ringstrom auszumachen, während der Sechsring einen diamagnetischen Strom zeigt [112]. In [112] wurde die Feststellung getroffen, daß diese Ringströme im Inneren des Moleküls stärker ausgeprägt sind als auf der äußeren Oberfläche. Dies steht im Einklang mit der AIS_{π} -Isooberfläche, die im Inneren des Moleküls den Fünfring verbindet, von außen betrachtet dagegen nicht.

4.4.2.5 Nichtklassische Kationen und Anionen

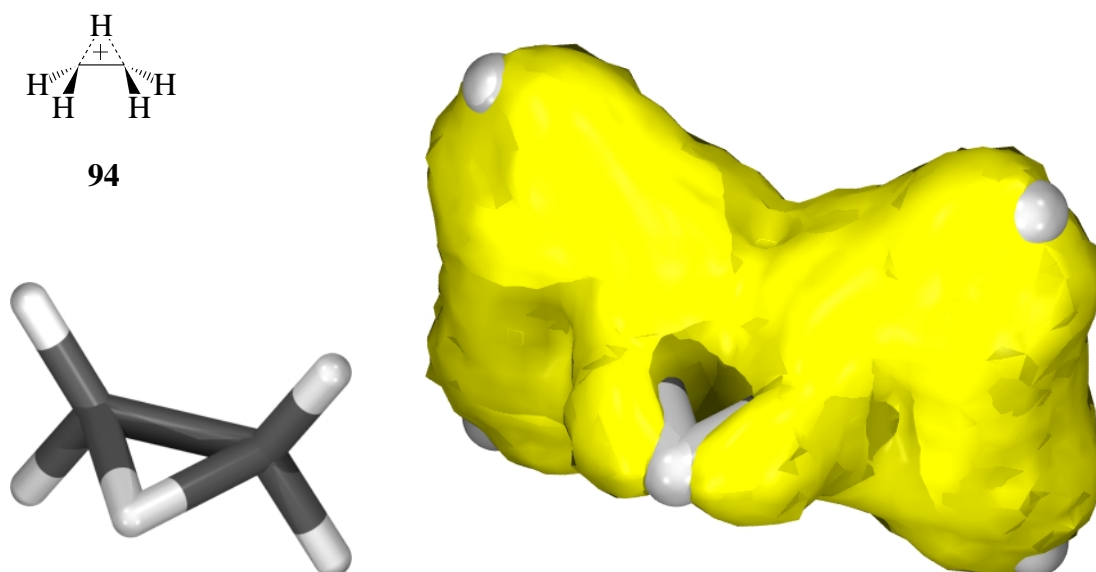


Abbildung 4.61: AIS beim Ethyl-Kation. Isooberfläche bei 0,026 au.

Eine ganze Reihe von Kationen, die nach klassischen Vorstellungen eine offene Struktur haben, haben sich nach genaueren Untersuchungen als verbrückte Systeme erwiesen. Hierzu zählen auch die Alkylkationen, deren Stammsystem das Ethylkation **94** ist. Die Minimumstruktur von **94** entspricht den klassischen Vorstellung eines Übergangszustandes der Wagner-Meerwein-Umlagerung. Ein Elektronenpaar ist in diesem System über die beiden Kohlenstoffatome und das Brückenwasserstoffatom delokalisiert. Abbildung 4.61 zeigt, daß diese Delokalisierung mit Hilfe der AIS visualisiert werden kann.

Ein weiteres Kation, das lange Zeit Gegenstand intensiver experimenteller und theoretischer Untersuchungen war [140], ist das 2-Norbornylkation **95**. Auch hierbei handelt es sich um ein verbrücktes, nichtklassisches System. Dementsprechend ist auch hier die Wechselwirkung zwischen den drei Kohlenstoffen an der AIS-Isooberfläche abzulesen, wie Abbildung 4.62 zeigt.

Als letztes Beispiel für ein nichtklassisches Kation sei das 7-Norbornenyl-Kation aufgeführt [141, 142, 143]. Die Wechselwirkung des kationischen Zentrums am C7-Kohlenstoff mit der Doppelbindung ist in Abbildung 4.63 deutlich anhand der ringförmigen AIS-Isooberfläche zu erkennen.

In den beiden letzten Beispielen ist allerdings auch zu erwähnen, daß nicht nur die Wechselwirkung zwischen dem kationischen Zentrum und einer Doppelbindung eine Rolle spielt, sondern daß zusätzlich nicht zu vernachlässigende Hyperkonjugation auftritt. So ist in den Abbildungen zu erkennen, daß die AIS auch in den anderen Teilen

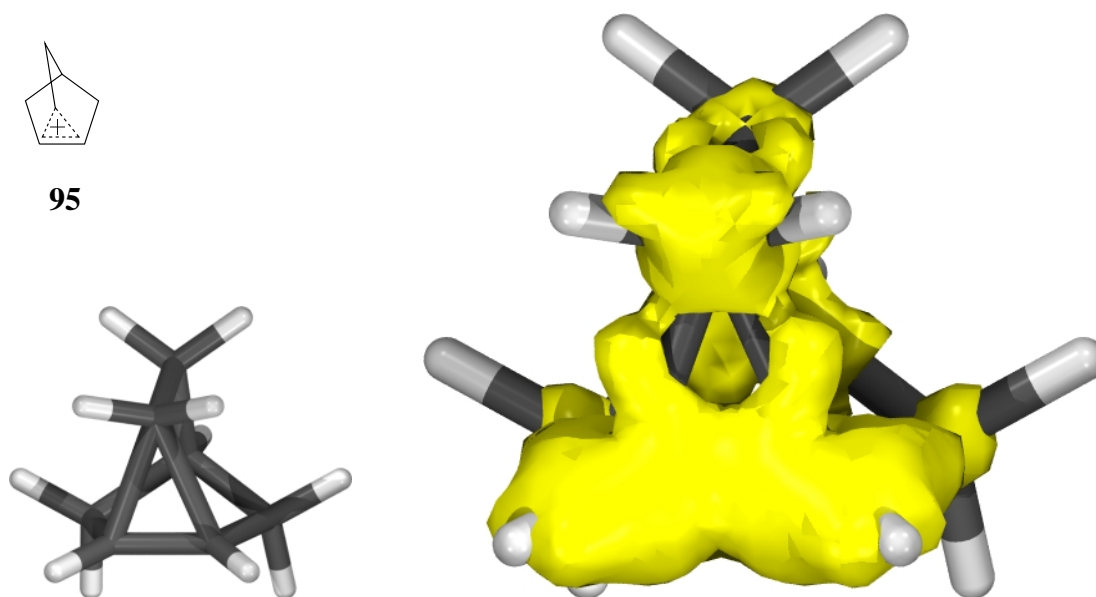


Abbildung 4.62: AIS beim 2-Norbornylkation. Isooberfläche bei 0,026 au.

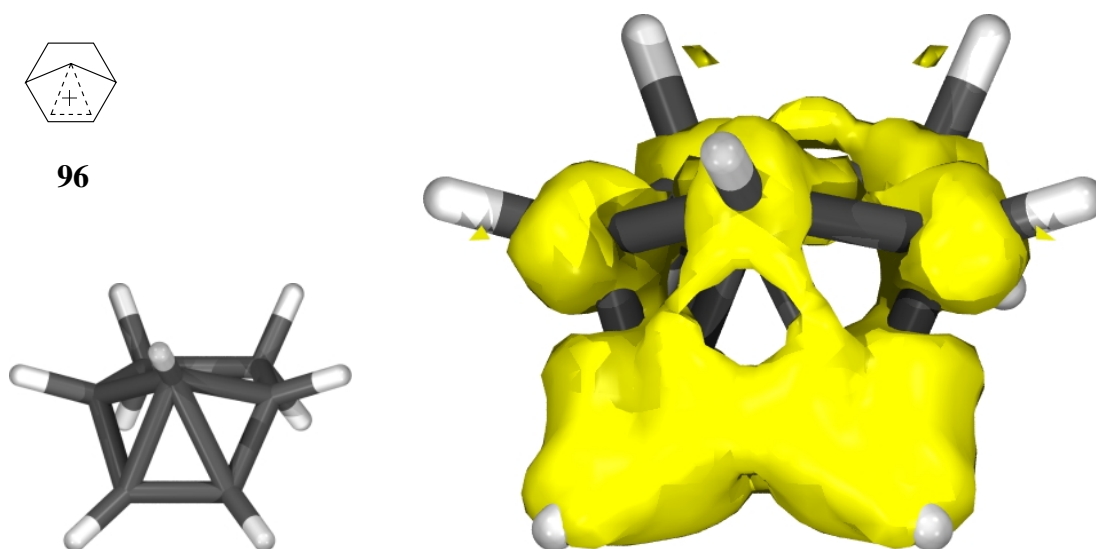


Abbildung 4.63: AIS beim 7-Norbornenylkation. Isooberfläche bei 0,026 au.

des Molekülskeletts im Vergleich zu gesättigten, ungeladenen Verbindungen groß ist. Damit wird erneut gezeigt, daß die einzelnen wechselwirkenden Teilstrukturen eines Moleküls nicht isoliert betrachtet werden dürfen.

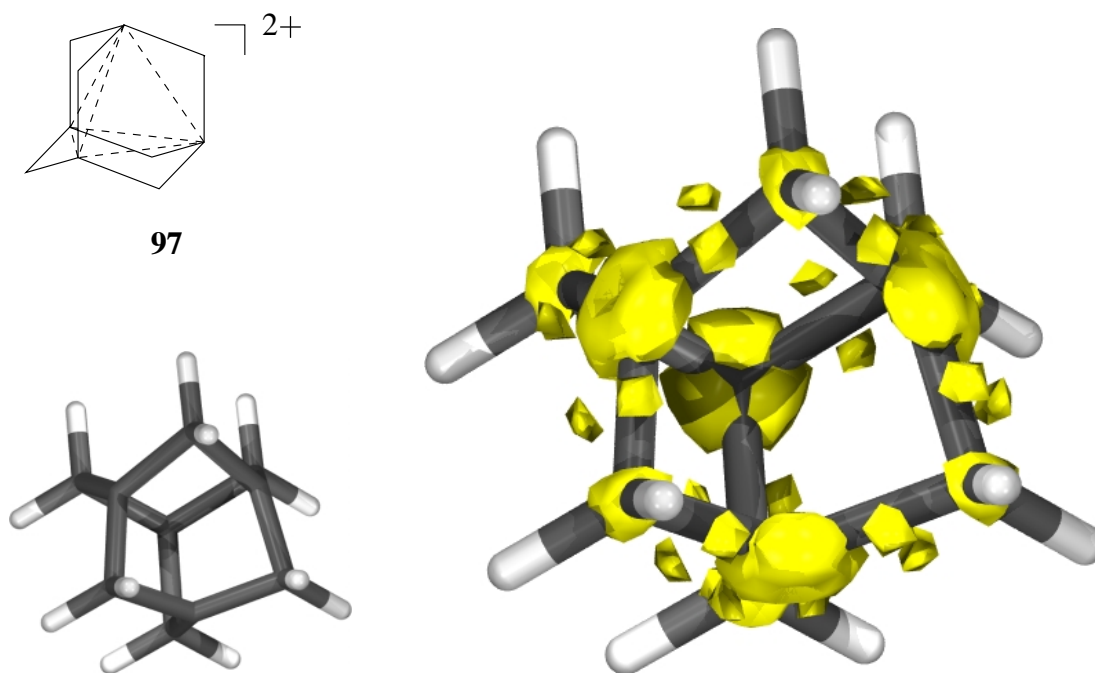


Abbildung 4.64: AIS beim Adamantandikation. Isooberfläche bei 0,026 au.

Dreidimensionale Aromaten: Als Beispiel für ein Molekül mit dreidimensionaler Aromatizität kann das Adamantandiylidkation **97** gelten [144]. Auf derartige Systeme kann die Hückel-Regel erweitert durch das Konzept der Interstitial- anstelle von π -Elektronen angewendet werden [145, 146]. Im vorliegenden Fall bieten vier in das Zentrum des Moleküls hinein gerichtete Orbitale der Brückenkopf-C-Atome die Möglichkeit einer Wechselwirkung. In **97** ist von den daraus gebildeten Molekülorbitalen das energetisch am tiefsten liegende mit zwei Elektronen besetzt. Dieses Orbital ist gleichzeitig das HOMO des Moleküls.

Mit Hilfe der AIS-Isooberfläche kann nun nachvollzogen werden, wie sich diese besondere Situation auf die Delokalisierung von Elektronen auswirkt. Abbildung 4.64 zeigt die Isooberfläche bei Berücksichtigung aller Elektronen. Das Bild unterscheidet sich qualitativ in einigen Feinheiten von den Verhältnissen in gesättigten organischen Verbindungen, wie zum Beispiel **63** oder **64**. Es fällt zum Beispiel auf, daß an den kationischen Zentren, den Brückenkopf-C-Atomen, die AIS besonders hoch ist. Außerdem ist zu erkennen, daß an den CH_2 -Gruppen die AIS erhöht ist, was vermutlich auf eine Hyperkonjugation hindeutet. Die Wechselwirkung der an der dreidimensionalen Aromatizität beteiligten Orbitale ist bei dem gewählten Isooberflächen-Grenzwert

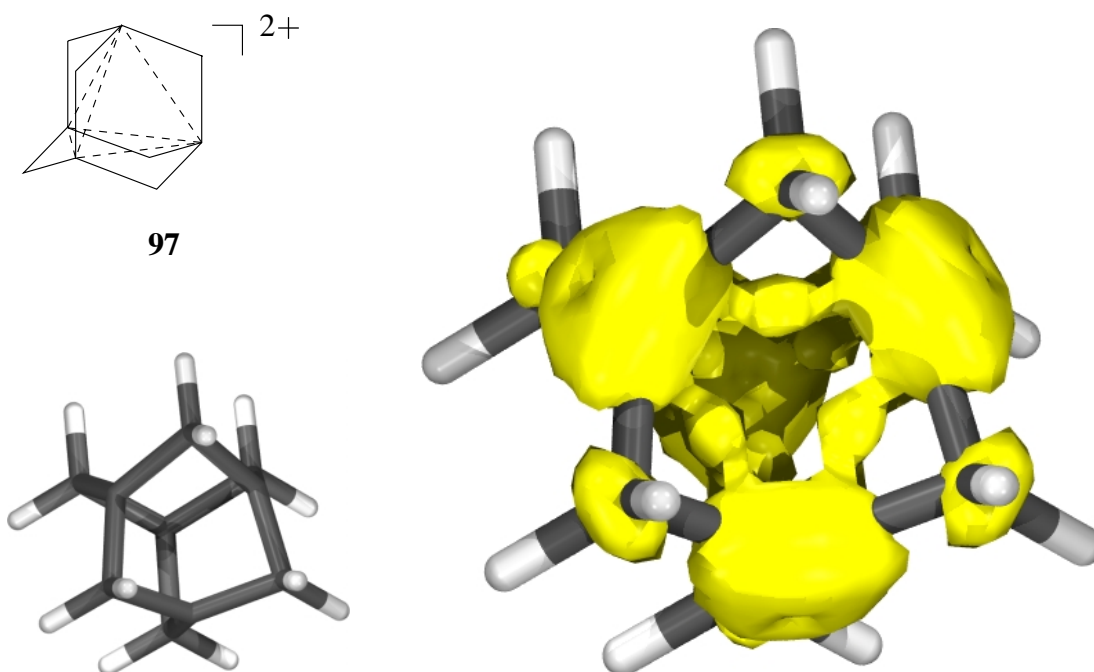


Abbildung 4.65: AIS_{HOMO} beim Adamantandikation. Isooberfläche bei 0,0137 au.

nicht zu erkennen. Dies bedeutet, daß sich das Molekül nicht nur durch dreidimensionale Aromatizität stabilisiert, sondern daß die Hyperkonjugation einen entscheidenden, wahrscheinlich größeren Beitrag leistet.

Um die Verhältnisse genauer studieren zu können, wurde eine Separation des HOMO von den übrigen Orbitalen vorgenommen und damit Abbildung 4.65 erhalten. Der Grenzwert für die Isooberfläche muß zwar deutlich herabgesenkt werden (0,0137 au), jedoch ist dann die aromatische Wechselwirkung zwischen den Brückenkopf-C-Atomen sichtbar.

Dieses Beispiel zeigt deutlich die Vorteile der AIS-Darstellung zur Visualisierung dreidimensional delocalisierter Systeme gegenüber einem Plot von Stromdichtevektoren oder der Isooberfläche des Betrags der Stromdichte. Diese Methoden setzen mehr oder weniger willkürliche Definitionen einer Bezugsebene oder die Festlegung der relativen Orientierung des Moleküls zum Magnetfeld voraus.

Pagodandikation: Dieses System ist ein Beispiel für ein Grundzustandssystem, das man als σ -Aromaten oder als eingefrorenen pericyclischen Übergangszustand bezeichnen kann [147]. Die beiden Doppelbindungen befinden sich in geeigneter räumlicher Nähe, um miteinander wechselwirken zu können. Die entsprechende pericyclische Reaktion wäre also eine [1+1]-Cycloaddition. Dieser Reaktionstyp ist bei Beteiligung von zwei π -Elektronen thermisch erlaubt. Im Dikation des Pagodans **98** sollte deshalb die Wechselwirkung zwischen den beiden π -Systemen eine Rolle spielen.

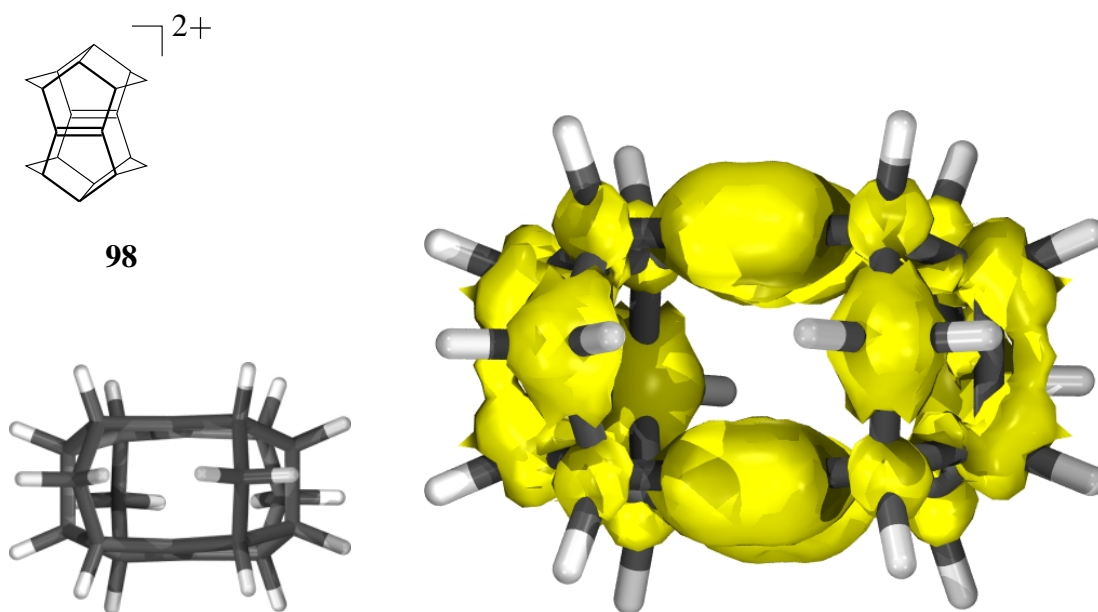


Abbildung 4.66: AIS beim Pagodandikation. Isooberfläche bei 0,026 au.

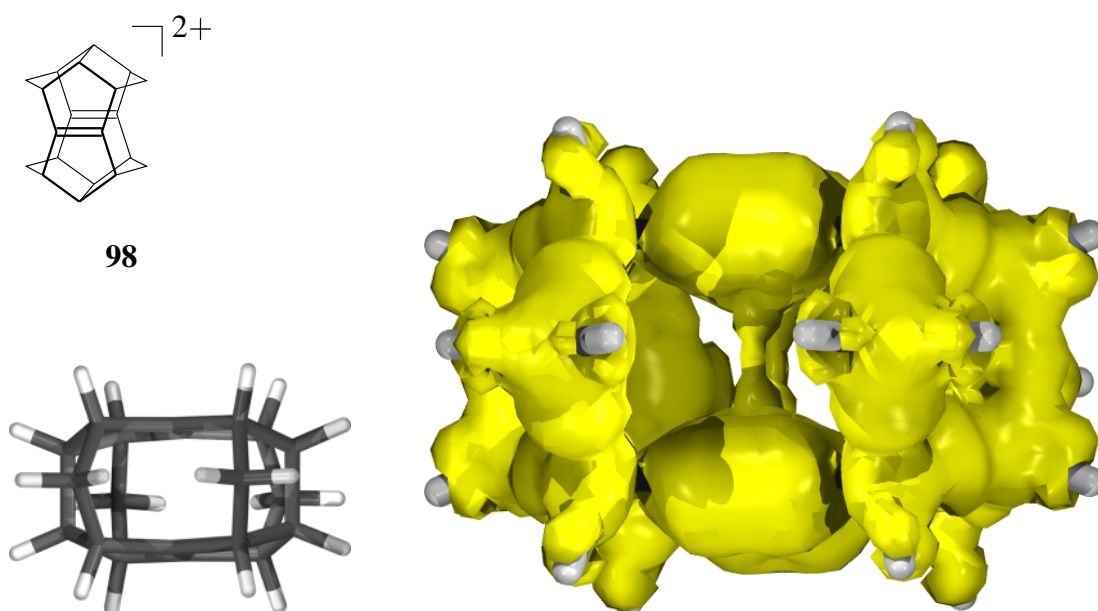


Abbildung 4.67: AIS beim Pagodandikation. Isooberfläche bei 0,018 au.

Betrachtet man die AIS-Isooberfläche bei dem gewohnten Grenzwert von 0,026 au in Abbildung 4.66, so ist jedoch keine Delokalisierung über die beiden Doppelbindungen zu erkennen. Demgegenüber ist die AIS im Bereich des Kohlenstoffskeletts hoch. Dies ist auf Hyperkonjugation der freien π -Orbitale mit den antibindenden Orbitalen der umgebenden C-C- und C-H-Einfachbindungen zurückzuführen.

Ab einem Grenzwert von 0,018 au kann man auch die reine π -Wechselwirkung sehen, wie in Abbildung 4.67 gezeigt ist.

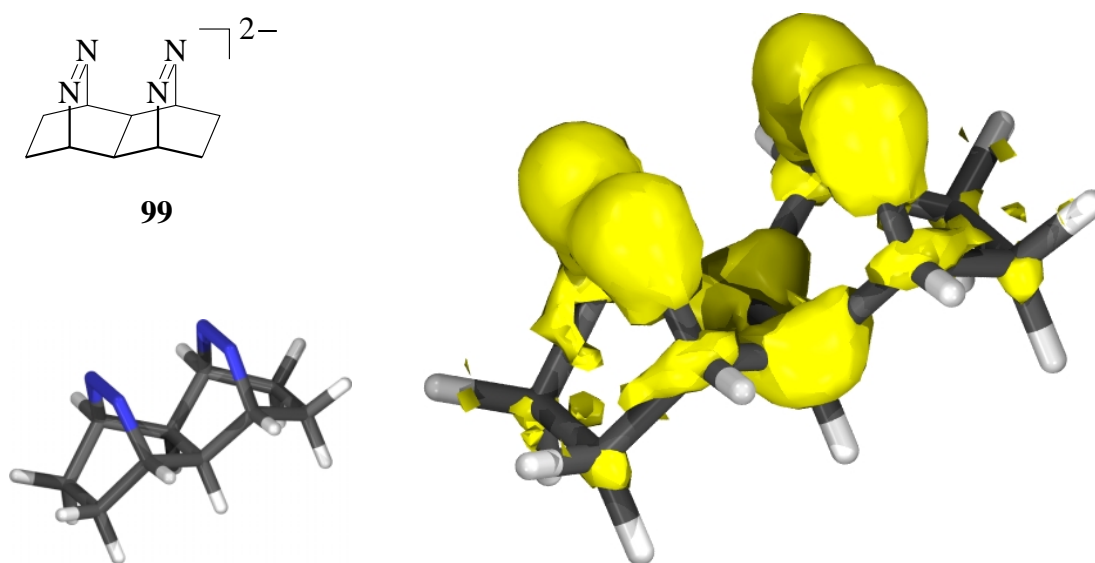


Abbildung 4.68: AIS beim Bisdiazendianion. Isooberfläche bei 0,026 au.

4N/6e-Dianionen: Die Dianionen geeigneter Bisdiazene stellen Beispiele für nicht-klassische Anionen dar [148]. In die Untersuchungen wurde das Dianion **99** aufgenommen. Hier sind sechs Elektronen über vier Zentren delokalisiert. Die Struktur gibt eine hückel-aromatische Wechselwirkung vor, so daß das System mit sechs Elektronen stabilisiert ist.

Die AIS-Isooberfläche zeigt wie beim Pagodandikation erst bei Verringerung des Grenzwertes (auf 0,0168 au) die Wechselwirkung an (siehe Abbildungen 4.68 und 4.69).

4.5 Übergangszustandssysteme

Zwischen den π -Elektronen in Aromaten und den delokalisierten Elektronen in cyclischen Übergangszuständen besteht eine Analogie. Dies wurde zuerst 1938 von

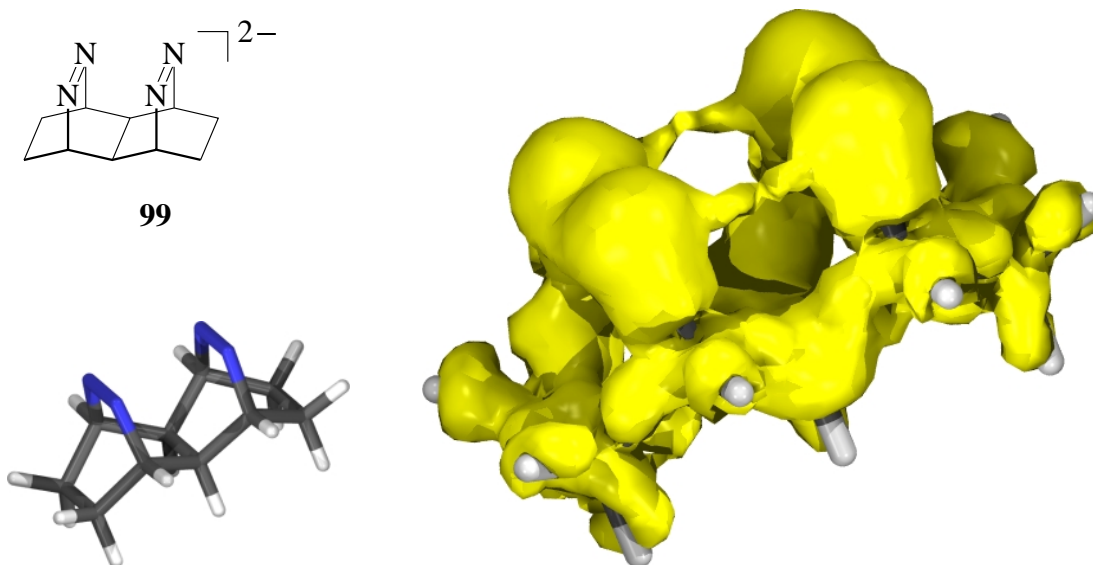


Abbildung 4.69: AIS beim Bisdiazendianion. Isooberfläche bei 0,0168 au.

Evans et al. am Beispiel des Benzols und der Diels-Alder-Reaktion erkannt [149, 150, 151]. Die Erweiterung dieser Interpretation auf viele andere pericyclische Reaktionen geschah durch die Woodward-Hoffmann-Regeln [1] und die Hückel-Möbius-Methode [152, 153]. Es wurde vorgeschlagen, daß thermische pericyclische Reaktionen bevorzugt über aromatische Übergangszustände verlaufen [154]. Eine Methode, die die aromatische Delokalisierung von Elektronen in Grundzustandssystemen erkennen und visualisieren kann, sollte deshalb auch auf Übergangszustände anwendbar sein. Im Zusammenhang mit der Verwendung magnetischer Eigenschaften zur Charakterisierung von Übergangszuständen wurde dies erstmals in [74] gezeigt.

Wenn eine Analogie der elektronischen Struktur von pericyclischen Übergangszuständen und Aromaten existiert, kann ebenso eine Beziehung zwischen Reaktionen mit linearem Übergangszustand (polaren Reaktionen) und Grundzustandssystemen mit linear delokalisierten Elektronen gezogen werden. Im folgenden soll untersucht werden, inwieweit sich diese Analogien auch auf die AIS beziehen.

4.5.1 Lineare Übergangszustände

Klassische Vertreter für Reaktionen mit linearem Übergangszustand sind die E2-Eliminierung (siehe Abbildung 4.70) und die S_N2 -Reaktion (siehe Abbildung 4.71). In beiden Fällen ist deutlich zu erkennen, daß die AIS-Isooberfläche sich nicht über das gesamte delokalisierte System erstreckt. Im Gegensatz zu den linearen Grundzustandssystemen wird hier die Stromdichte durch die elektronische Wechselwirkung wesentlich weniger beeinflußt.

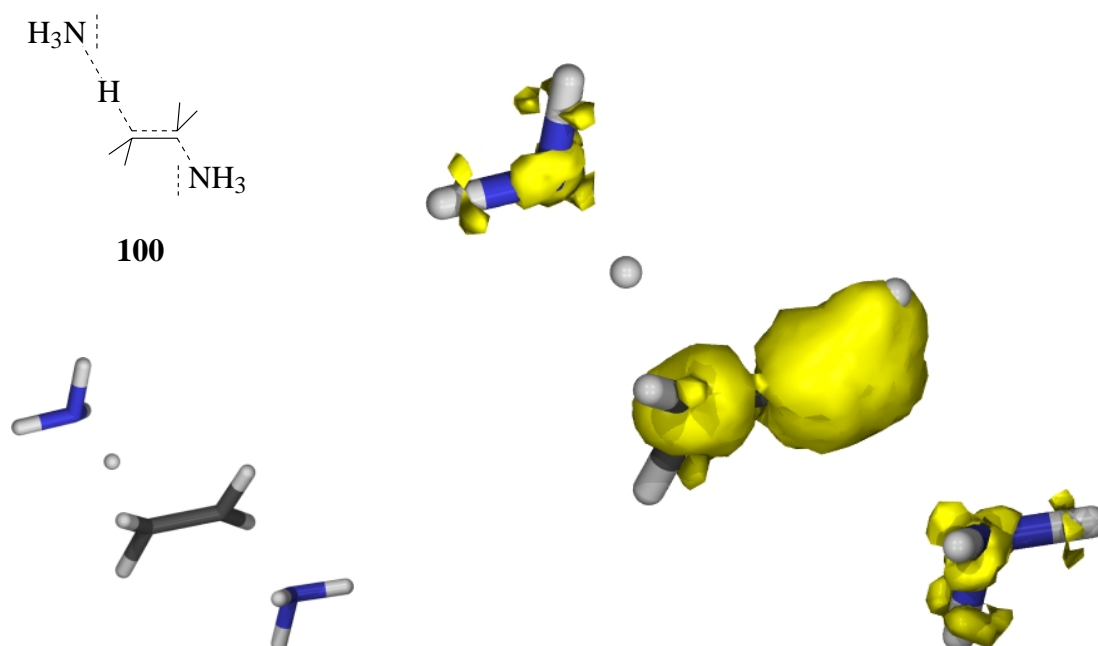


Abbildung 4.70: AIS im Übergangszustand der E2-Elimierung. Isooberfläche bei 0,026 au.

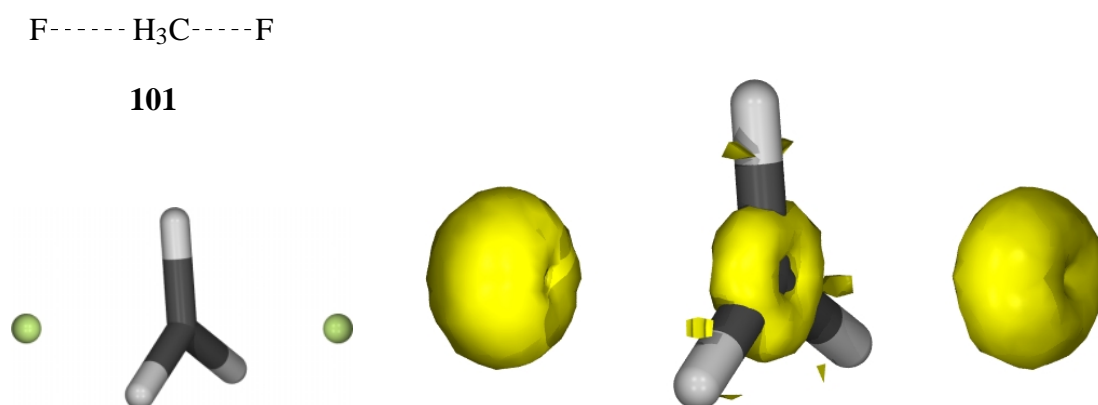


Abbildung 4.71: AIS im Übergangszustand der $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitution. Isooberfläche bei 0,026 au.

4.5.2 Cyclische Übergangszustände

In diese Gruppe fallen die Übergangszustände der pericyclischen und der pseudopericyclischen Reaktionen. Bei letzteren [155] können im Gegensatz zu den pericyclischen Übergangszuständen nicht alle Orbitale der Orbitalbasis miteinander wechselwirken.

4.5.2.1 Pericyclische Übergangszustände

Anhand der beteiligten Elektronen lassen sich die Übergangszustände pericyclischer Reaktionen in Hückel- ($4n + 2$ Elektronen) und möbius-aromatische ($4n$ Elektronen) Systeme einteilen. Im folgenden werden diese beiden Gruppen getrennt behandelt. Innerhalb dieser Gruppen wird näher auf einzelne Reaktionen eingegangen werden.

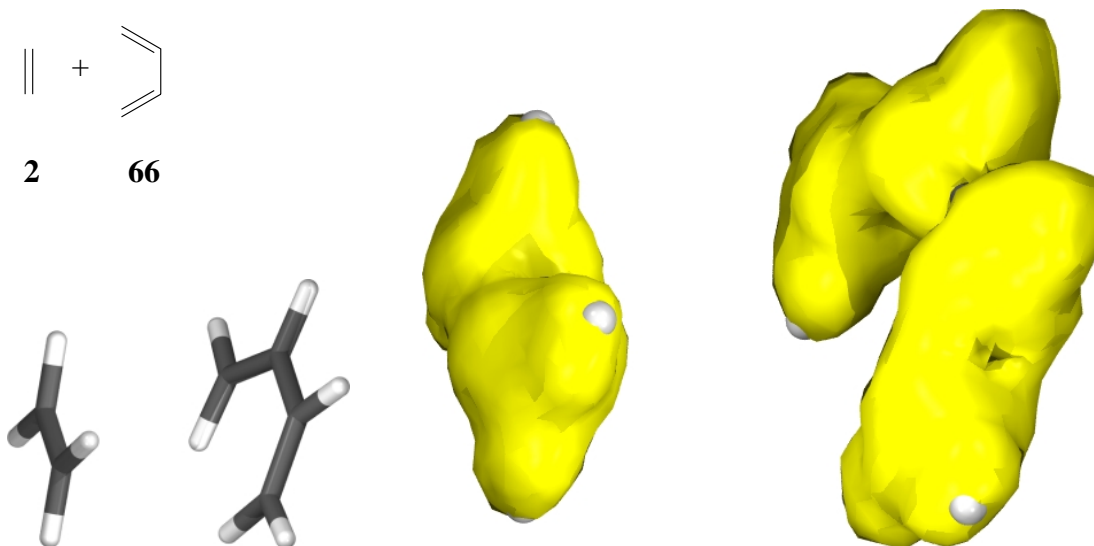


Abbildung 4.72: AIS bei den Edukten der Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Ethen. Isooberfläche bei 0,026 au. C-C-Abstand der sich bildenden Einfachbindungen: 307 pm.

Diels-Alder-Reaktion: Der wohl prominenteste Vertreter der hückel-aromatischen Übergangszustände ist der Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion **102** zwischen Butadien **66** und Ethen **2**. Diese Reaktion war auch Grundlage der ersten veröffentlichten Arbeit zur Charakterisierung konzertierter Reaktionen mittels magnetischer Eigenschaften [74].

Um die Funktion der Methode zu demonstrieren, wurde bei diesem Beispiel nicht nur der Übergangszustand untersucht, sondern auch zwei weitere Punkte auf der Reaktionskoordinate, die Edukte und Produkt entsprechen. Die Edukte zeigt Abbildung 4.72. Erwartungsgemäß sind die bereits in den Abschnitten 4.3.1.3 und 4.4.1.1

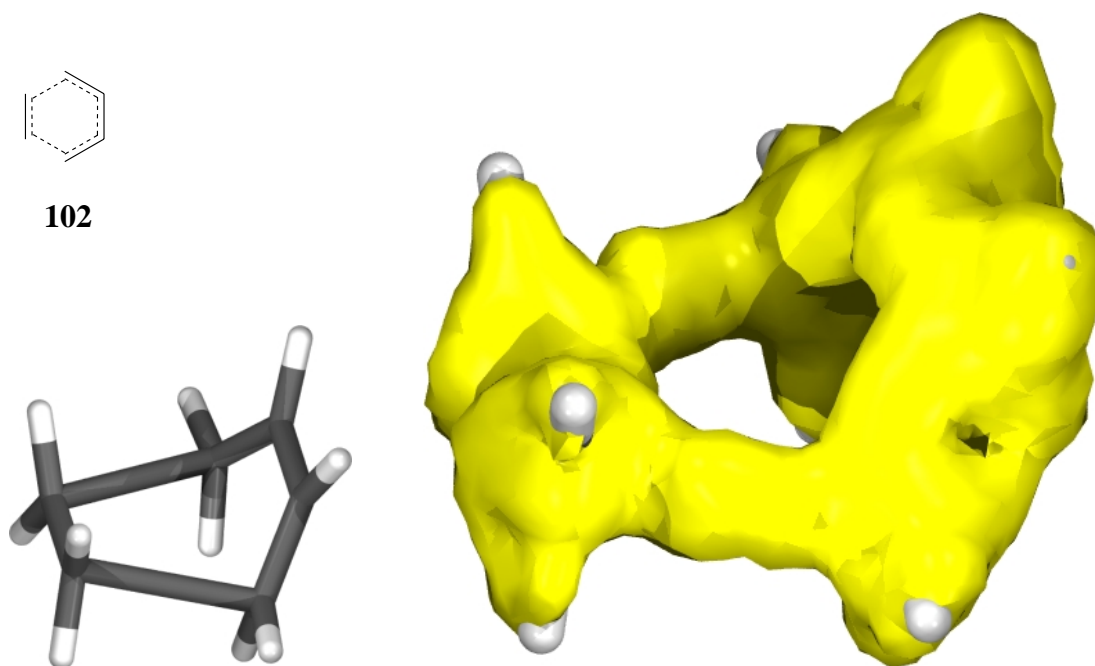


Abbildung 4.73: AIS beim Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Ethen. Isooberfläche bei 0,026 au. C-C-Abstand der sich bildenden Einfachbindungen: 227 pm.

dargestellten Isooberflächen für Ethen und Butadien zu sehen. Die Wechselwirkung zwischen beiden Edukten ist bei dem gewählten Abstand sehr schwach.

Kommen sich die Moleküle näher, so gelangt man zum Übergangszustand **102** (Abbildungen 4.73). Hier erstreckt sich die Isooberfläche zusammenhängend über alle sechs Kohlenstoffatome. Betrachtet man Abbildung 4.74, so kann anhand der Stromdichtevektoren ein diamagnetischer Ringstrom erkannt werden, der den aromatischen Charakter dieses Übergangszustandes bestätigt.

Die weitere Verkürzung des C-C-Abstandes der sich bildenden Einfachbindungen führt schließlich zum Cyclohexen **71**. Abbildung 4.75 zeigt, daß die AIS-Isooberfläche wieder deutlich geschrumpft ist und nur noch an der Doppelbindung eine nennenswerte AIS zu finden ist.

Der Übergangszustand ist somit recht einfach und eindeutig an einer alle beteiligten Atome ringförmig verbindenden AIS-Isooberfläche und einem diamagnetischen Ringstrom über diesen Ring zu erkennen.

Weitere Hückel-aromatische Übergangszustände: Die Untersuchung der [1,5]-sigmatropen H-Verschiebung von Penta-1,3-dien (Abbildung 4.76) und der elektrocyclischen Ringschlußreaktion von Hexa-1,3,5-trien (Abbildung 4.77) sollen zeigen,

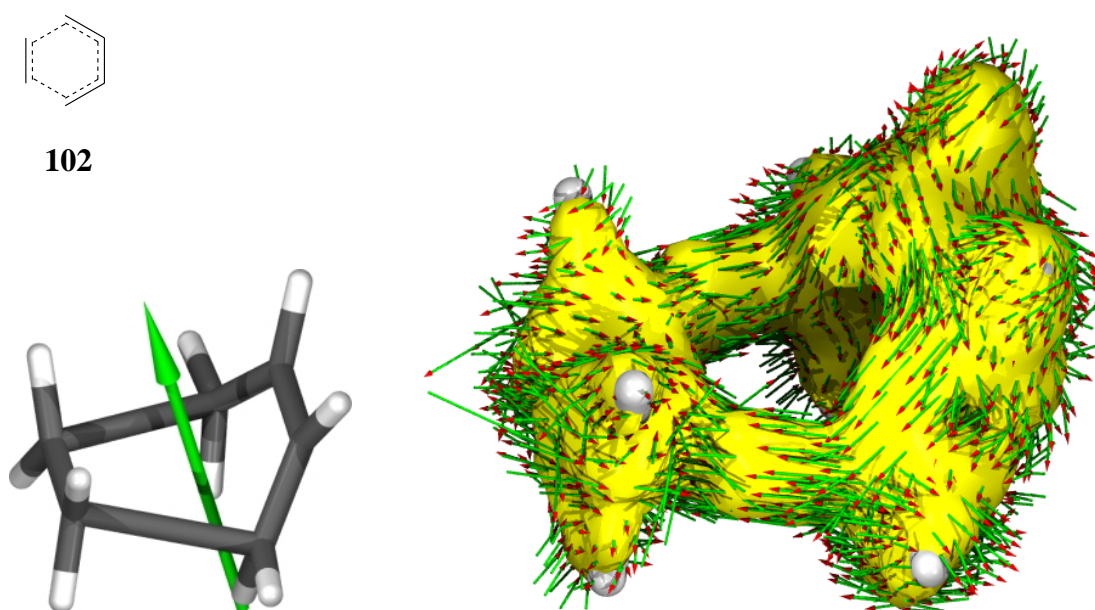


Abbildung 4.74: AIS beim Übergangszustand der Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Ethen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte ist durch Pfeile angedeutet. Das Magnetfeld liegt in der Symmetrieebene und ist durch den grünen Pfeil kenntlich gemacht. C-C-Abstand der sich bildenden Einfachbindungen: 227 pm.

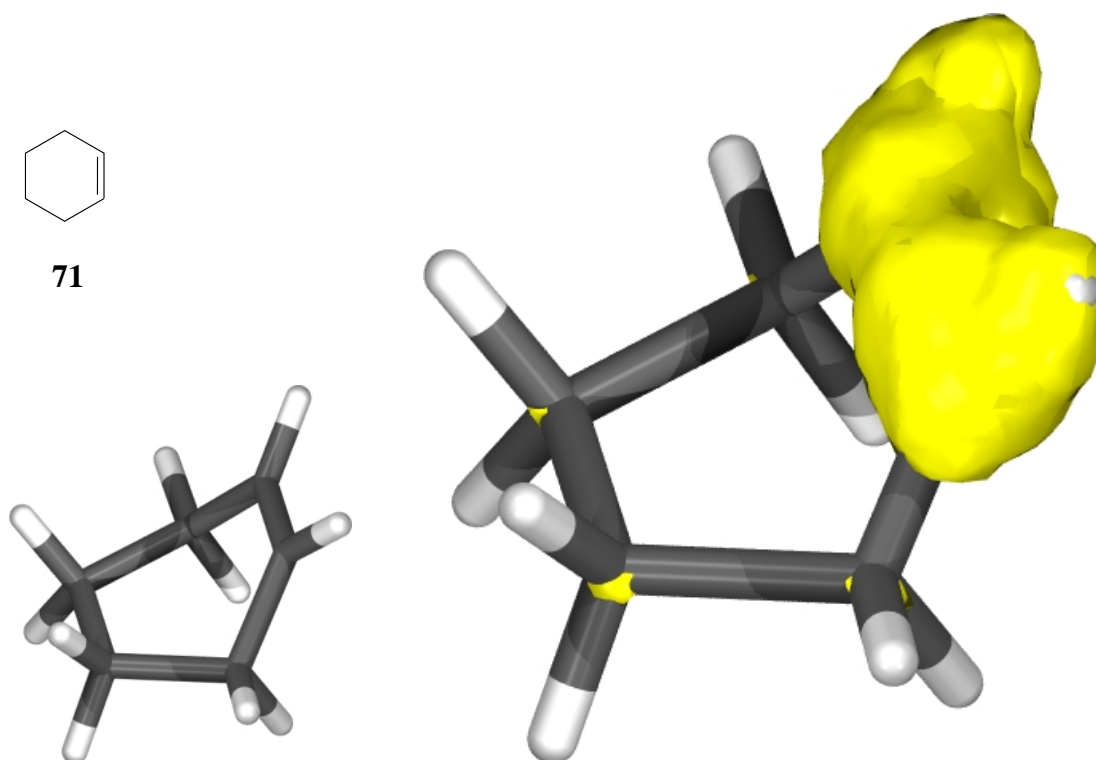


Abbildung 4.75: AIS beim Produkt der Diels-Alder-Reaktion von Butadien mit Ethen. Isooberfläche bei 0,026 au. C-C-Abstand der sich bildenden Einfachbindungen: 157 pm.

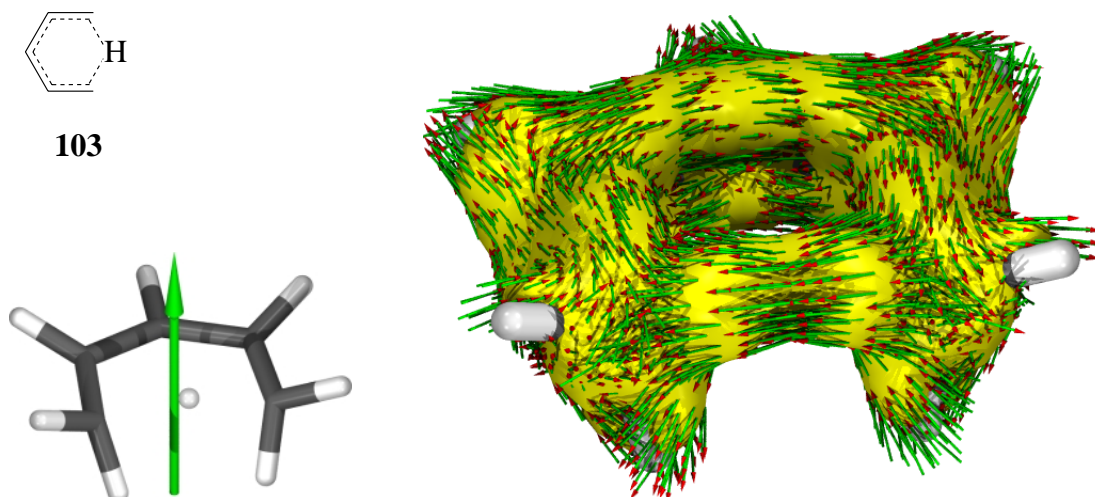


Abbildung 4.76: AIS beim Übergangszustand der disrotatorischen [1,5]-sigmatropen H-Verschiebung von Penta-1,3-dien. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte ist durch Pfeile angedeutet. Das Magnetfeld liegt in der Symmetrieebene und ist durch den grünen Pfeil kenntlich gemacht.

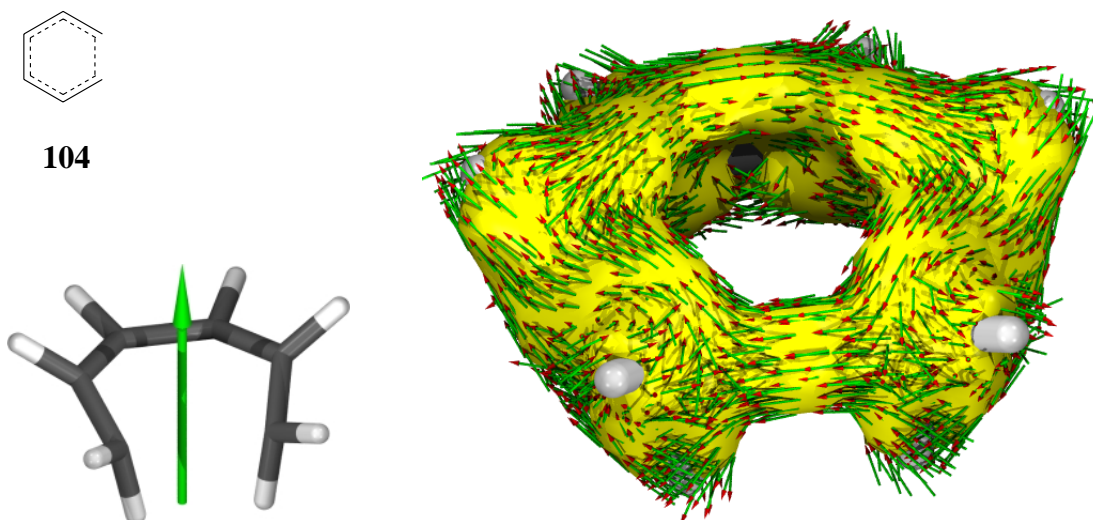
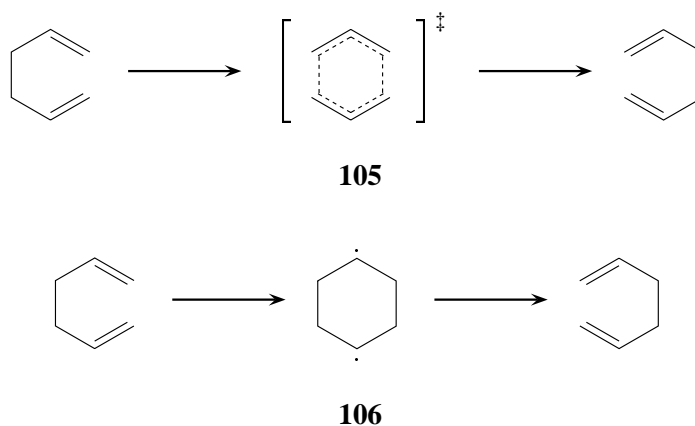


Abbildung 4.77: AIS beim Übergangszustand der disrotatorischen elektrocyclischen Ringschlußreaktion von Hexa-1,3,5-trien. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte ist durch Pfeile angedeutet. Das Magnetfeld liegt in der Symmetrieebene und ist durch den grünen Pfeil kenntlich gemacht.

daß die Diels-Alder-Reaktion keinen Sonderfall darstellt, sondern daß dieselben Ergebnisse auch bei anderen Systemen erhalten werden können. Die Bilder sprechen für sich. Sowohl der Ringstrom als auch die geschlossene ringförmige AIS-Isooberfläche sind unzweifelhaft vorhanden.

Cope-Umlagerung: Bei der Cope-Umlagerung ist einige Zeit diskutiert worden, ob der Mechanismus der Stammreaktion über den pericyclischen Übergangszustand **105** oder eine biradikalische Zwischenstufe **106** verläuft [156, 157, 158, 159, 160]:



Neuere theoretische Untersuchungen [159, 160] favorisieren den pericyclischen Weg und revidieren damit die Ergebnisse älterer Untersuchungen auf niedrigerem Niveau.

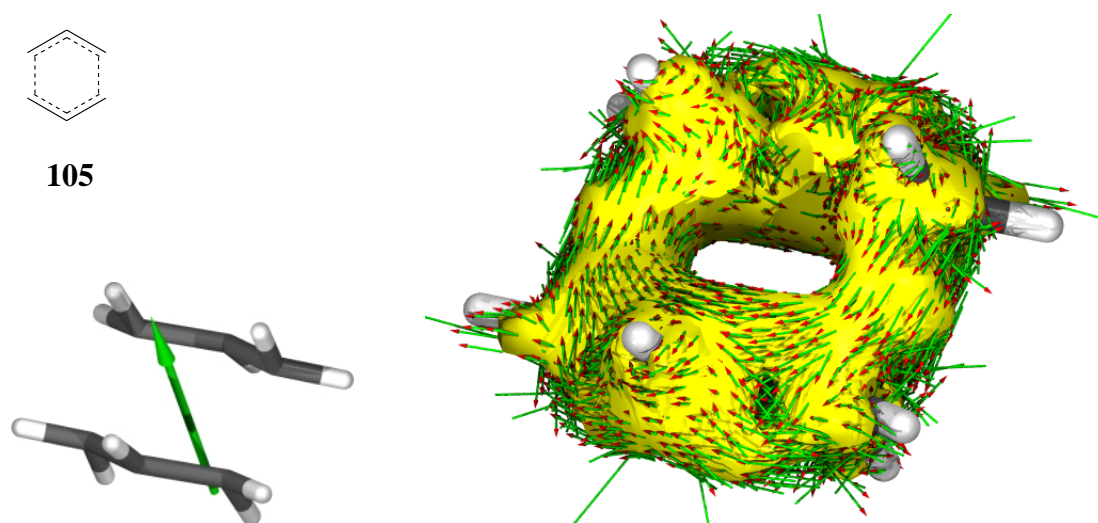


Abbildung 4.78: AIS beim Übergangszustand der Cope-Umlagerung von Hexa-1,5-dien. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte ist durch Pfeile angedeutet. Das Magnetfeld liegt in der Symmetrieebene und ist durch den grünen Pfeil kenntlich gemacht.

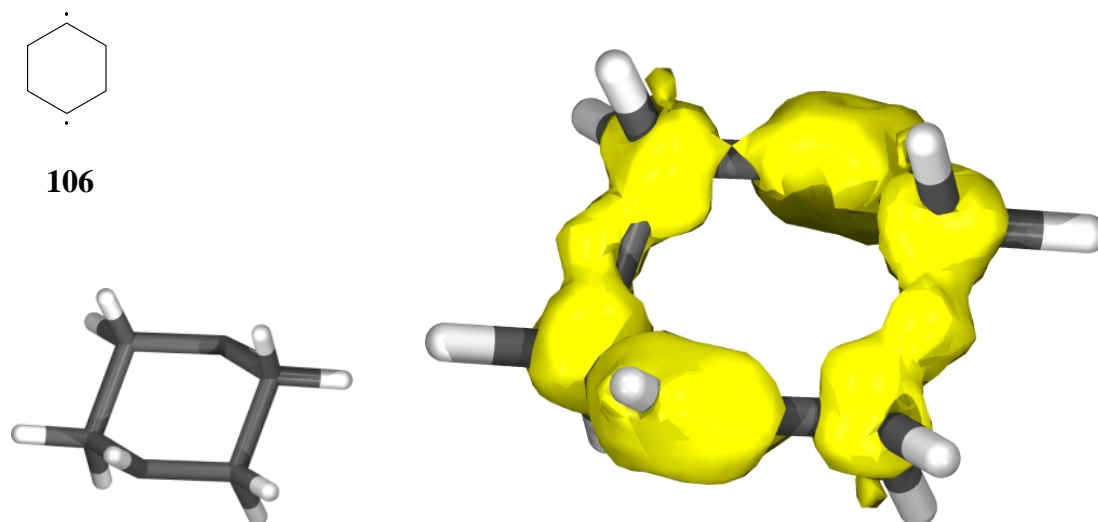


Abbildung 4.79: AIS beim diradikalischen Zwischenprodukt der Cope-Umlagerung von Hexa-1,5-dien. Isooberfläche bei 0,026 au.

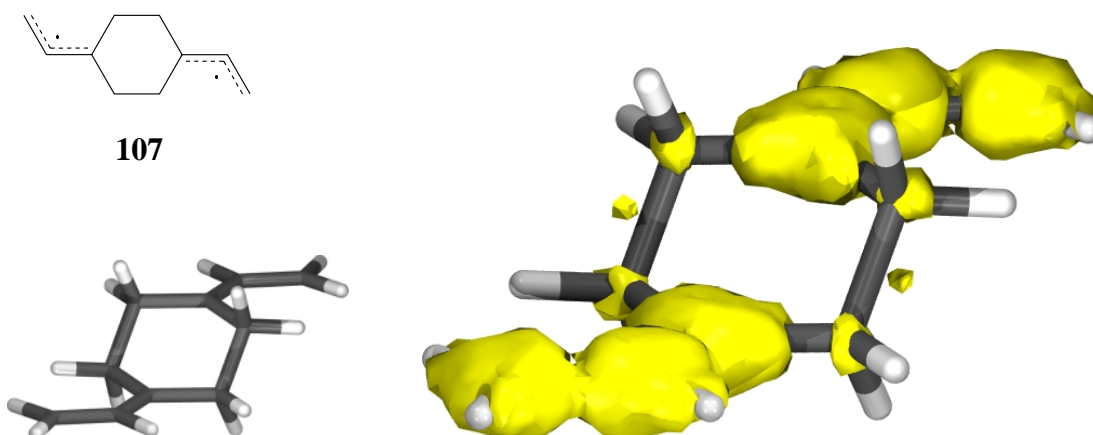
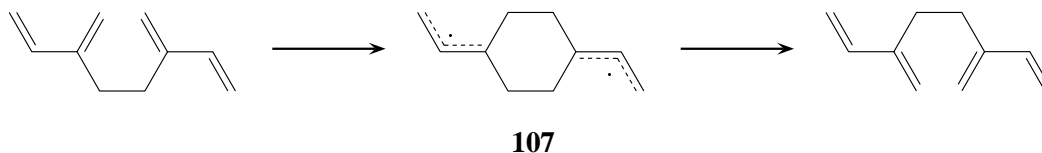


Abbildung 4.80: AIS beim Zwischenprodukt der Cope-Umlagerung von Divinylhexa-1,5-dien. Isooberfläche bei 0,026 au.

In Systemen mit Substituenten, die durch Delokalisierung die diradikalische Zwischenstufe stabilisieren, kann jedoch dieser Weg gegenüber der pericyclischen Reaktion bevorzugt werden. Dafür gibt es Hinweise im 2,5-Diphenylpenta-1,5-dien. Theoretische Rechnungen am entsprechenden divinylsubstituierten Modellsystem **107** haben dies bestätigt [160].



Es ist nun von Interesse, ob **106** beziehungsweise **107** von **105** hinsichtlich der AIS zu unterscheiden ist. Die Abbildungen 4.78, 4.79 und 4.80 zeigen die AIS-Isooberflächen. Während **105** die nun schon gewohnten Eigenschaften für einen typischen pericyclischen Übergangszustand aufweist, ist bei **107** nur die Konjugation zwischen den radikalischen Zentren und den Doppelbindungen zu sehen. Der Rest des Systems nimmt an keiner Delokalisierung teil.

Bei **106** ist die Anisotropie in den die beiden Allylradikal-Einheiten verbindenden Einfachbindungen recht hoch. Dies hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß die Radikalzentren mit den antibindenden Orbitalen dieser Einfachbindungen hyperkonjugativ in Wechselwirkung treten können. Eine geschlossene ringförmige AIS-Isooberfläche bildet auch dieses System nicht aus.

Möbius-aromatische Übergangszustände: Im Gegensatz zu Grundzustandssystemen sind in Übergangszuständen auch möbius-aromatische Systeme bekannt. Dabei

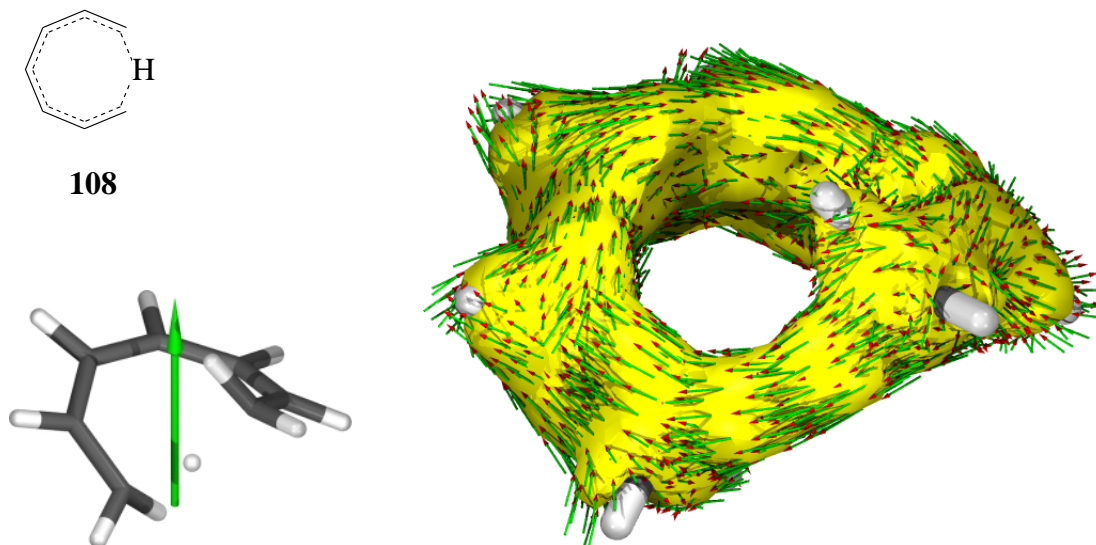


Abbildung 4.81: AIS beim Übergangszustand der konrotatorischen [1,7]-sigmatropen H -Verschiebung von Hepta-1,3,5-trien. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte ist durch Pfeile angedeutet. Das Magnetfeld steht senkrecht zur C_2 -Achse und ist durch den grünen Pfeil kenntlich gemacht.

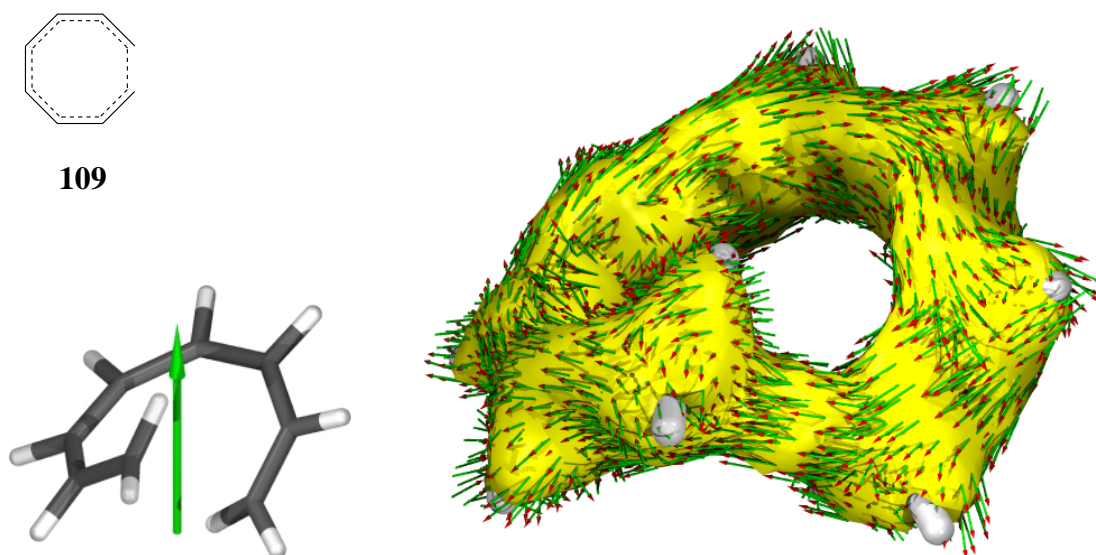


Abbildung 4.82: AIS beim Übergangszustand der konrotatorischen elektrocyclischen Ringschlußreaktion von Octa-1,3,5,7-tetraen. Isooberfläche bei 0,026 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte ist durch Pfeile angedeutet. Das Magnetfeld steht senkrecht zur C_2 -Achse und ist durch den grünen Pfeil kenntlich gemacht.

handelt es sich um ringförmig konjugierte, aber in sich um 180° verdrehte Systeme. Anders als normale Hückel-Aromaten sind sie mit $4n$ -Elektronen aromatisch.

Die Frage, ob auch hier die AIS zuverlässig delokalisierte Systeme visualisieren kann, beantworten die Abbildungen 4.81 und 4.82. Es sind die Übergangszustände der 1,7-sigmatropen **108** und der electrocyclischen Reaktion **109** dargestellt. Die wesentlichen Aspekte, die bei der Betrachtung der AIS-Isooberflächen der vorangehenden pericyclischen Übergangszustände schon genannt wurden, sind auch hier wieder vorhanden.

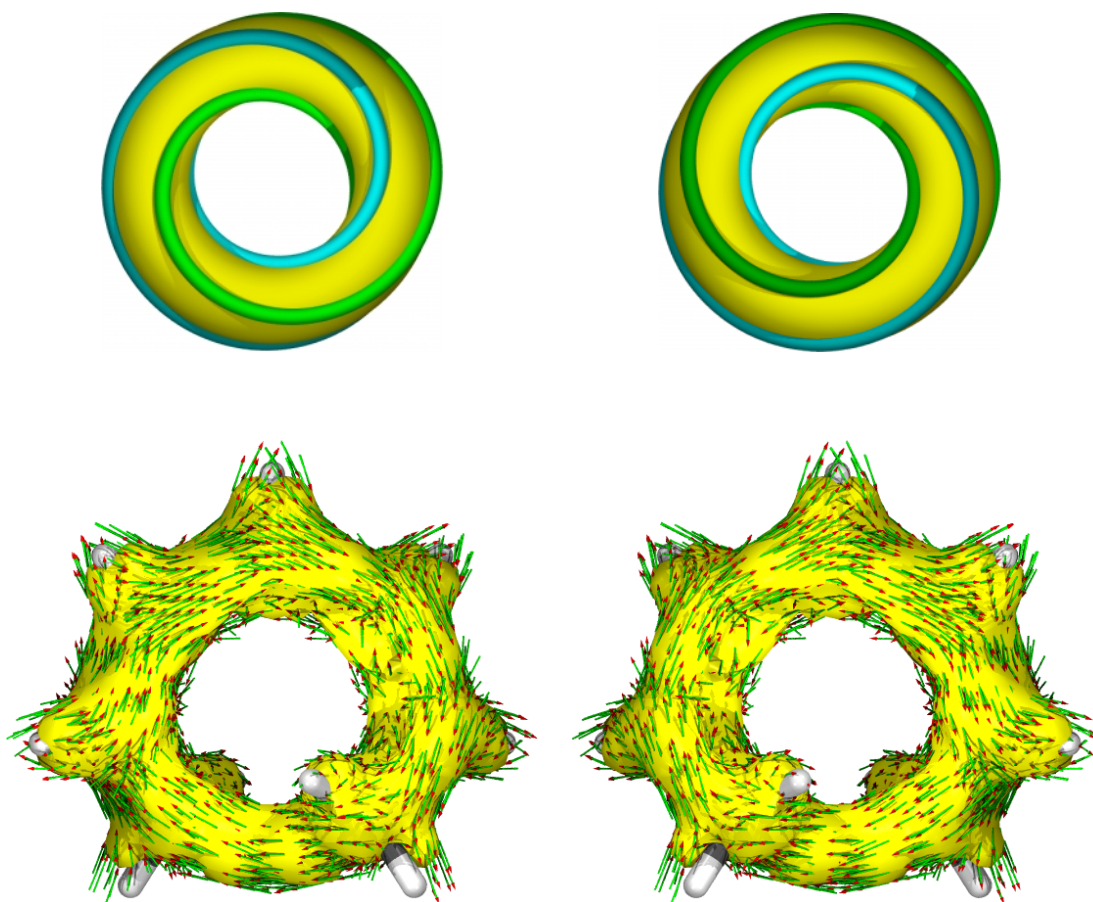


Abbildung 4.83: AIS beim Übergangszustand der konrotatorischen [1,7]-sigmatropen H-Verschiebung von Hepta-1,3,5-trien. Isooberfläche bei 0,026 au. Das linke untere Teilbild entspricht der Darstellung in Abbildung 4.81, das rechte untere Bild stellt eine Spiegelung in der Papierebene dar. Es ist zu erkennen, daß die Ströme sich um den Übergangszustand „herumwinden“. Im oberen Bildteil ist diese Situation schematisiert dargestellt.

Zusätzlich resultiert die Möbius-Aromatizität in einer besonderen Form des Ringstroms. Analog zu einem Möbiusband sind zwei Umrundungen nötig, um wieder am Ausgangspunkt anzukommen. Dies kann am besten bei Betrachtung der Ströme

von der Vorder- und der Rückseite¹³ nachvollzogen werden, wie es in Abbildung 4.83 gezeigt ist. Während einer Umrundung wandern die Elektronen von der einen Seite auf die andere Seite. Nach der zweiten Umrundung ist wieder der Ausgangspunkt erreicht. Im oberen Teil der Abbildung ist die Richtung der Ströme schematisiert dargestellt.

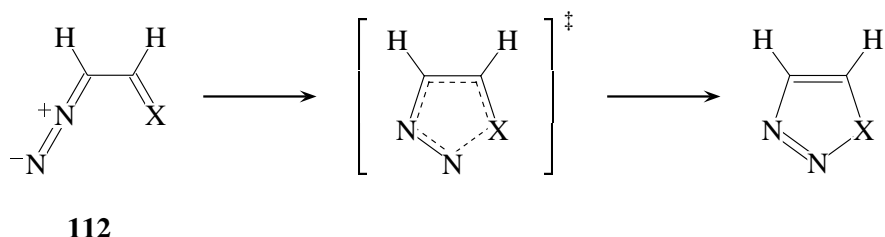
4.5.2.2 Pseudopericyclische Übergangszustände

Bei pericyclischen Reaktionen wird von einer nach den bekannten Regeln gebildeten cyclischen Schleife von miteinander wechselwirkenden π -Orbitalen ausgegangen. Bei Reaktionen mit cyclischer Elektronenverschiebungstopologie besteht allerdings auch die Möglichkeit, daß diese Bedingung nicht erfüllt ist. Reaktionen, in denen es diese cyclische π -Orbitalüberlappung nicht gibt, werden „pseudopericyclische Reaktionen“ genannt [155]. Die Charakteristika dieser Reaktionen lassen sich wie folgt zusammenfassen [161, 162, 113, 163, 164, 165, 166]:

- Die Übergangszustände sind planar.
- Bei günstiger Geometrie und vorteilhaften nucleophilen/elektrophilen Positionen können die Barrieren sehr niedrig sein.
- Die Orbitalsymmetrie ist kein Hindernis für eine pseudopericyclische Reaktion. Die Reaktionen sind somit immer erlaubt ungeachtet der Anzahl der beteiligten Elektronen.

Interessant im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit ist, ob diese Gruppe von Reaktionen von den pericyclischen Reaktionen aufgrund ihrer AIS abgegrenzt werden kann.

Elektrocyclische Reaktionen: In [161] sind die elektrocyclischen Ringschluß-Reaktionen von vier verschiedenen Diazomethanen **112** untersucht worden. Für zwei der Derivate, das Vinyldiazomethan ($X = \text{CH}_2$) und das (*Z*)-Iminodiazomethan ($X = \text{NH}$), werden pericyclische Übergangszustände gefunden, während die anderen beiden, Formyldiazomethan ($X = \text{O}$) und (*E*)-Iminodiazomethan ($X = \text{NH}$), nach dem pseudopericyclischen Mechanismus verlaufen.



¹³Die beiden Ansichten in Abbildung 4.83 können auch als enantiomere Übergangszustände aufgefaßt werden.

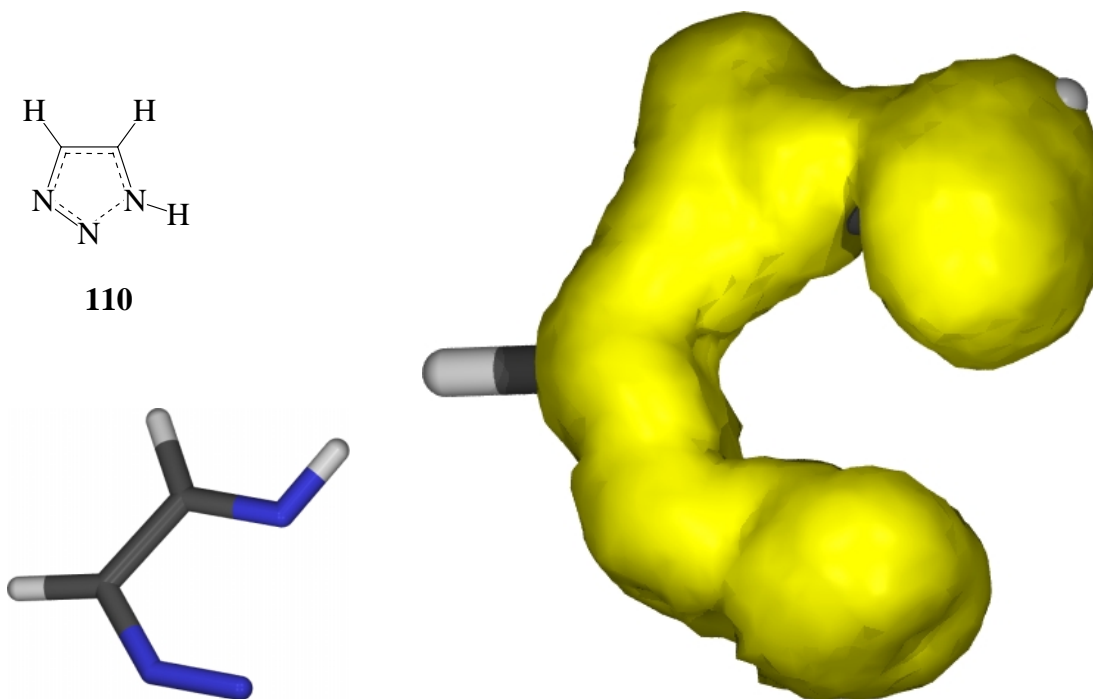
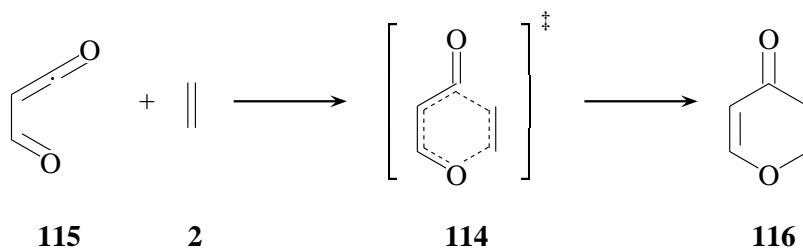


Abbildung 4.84: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von *E*-Iminodiazomethan. Isooberfläche bei 0,026 au.

Für die Gegenüberstellung von pseudopericyclischen und pericyclischen Reaktionen wurden die Übergangszustände der Ringschlußreaktionen des (*E*)-Iminodiazomethans **110** und des (*Z*)-Iminodiazomethans **111** ausgewählt. Die Abbildungen 4.84 und 4.85 zeigen die jeweiligen AIS-Isooberflächen. Die pericyclische Reaktion ist sofort an der cyclisch geschlossenen Isooberfläche zu erkennen. Demgegenüber zeigt sich bei der pseudopericyclischen Reaktion eine große Lücke in der Isooberfläche an der Stelle, an der sich Orbitale in der Orbitalbasis befinden, die nicht miteinander wechselwirken können.

Cycloadditionen: Weitere Beispiele für pseudopericyclische Reaktionen sind die Cycloadditionen von Formylketen **115** mit Ethen **2** beziehungsweise Ethin **3**.



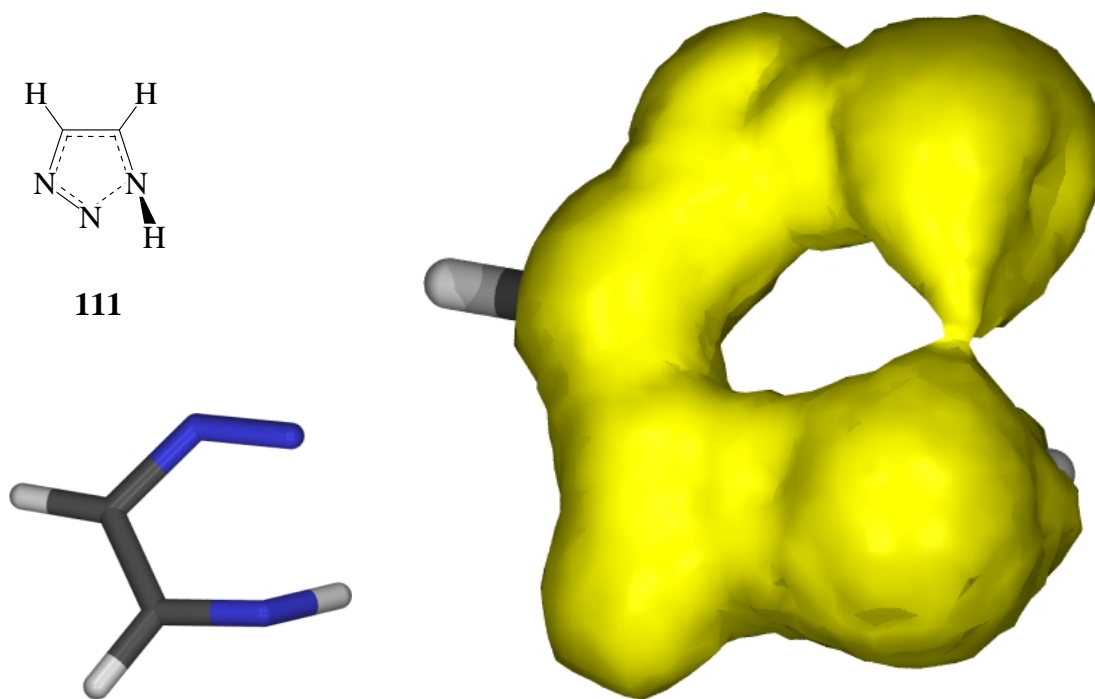
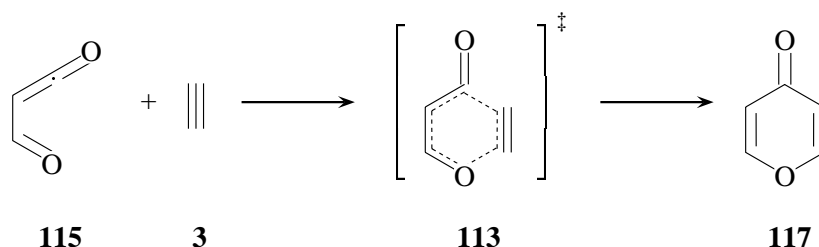


Abbildung 4.85: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von Z-Iminodiazomethan. Isooberfläche bei 0,026 au.



Die Übergangszustandsgeometrien dieser Reaktionen sind aufgrund einer sehr flachen Energiehyperfläche stark vom Theorieniveau abhängig. Während die HF/6-31G*- und MP2/6-31G*-optimierten Strukturen für **114** nicht planar sind, ergibt die Becke3LYP/6-31G*-Rechnung den C_s -symmetrischen Übergangszustand [113]. Bei **113** ist der Energieunterschied zwischen planarem und nichtplanarem Übergangszustand größer, so daß hier auf allen Niveaus der unsymmetrische Übergangszustand favorisiert wird.

Diese Resultate zeigen, daß hier pericyclischer und pseudopericyclischer Übergangszustand sehr nah beieinanderliegen. Die Stabilisierung, die das System beim Übergang zum pericyclischen Übergangszustand erfährt, ist im einen Fall (**113**) sehr gering, im anderen Fall (**114**) auf einem Niveau sogar negativ (Becke3LYP/6-31G*). Dies läßt sich mit einer nur sehr geringen Wechselwirkung der zur Beschreibung eines pericyclischen Reaktionsweges erforderlichen π -Orbitale begründen. Demzufolge ist zu

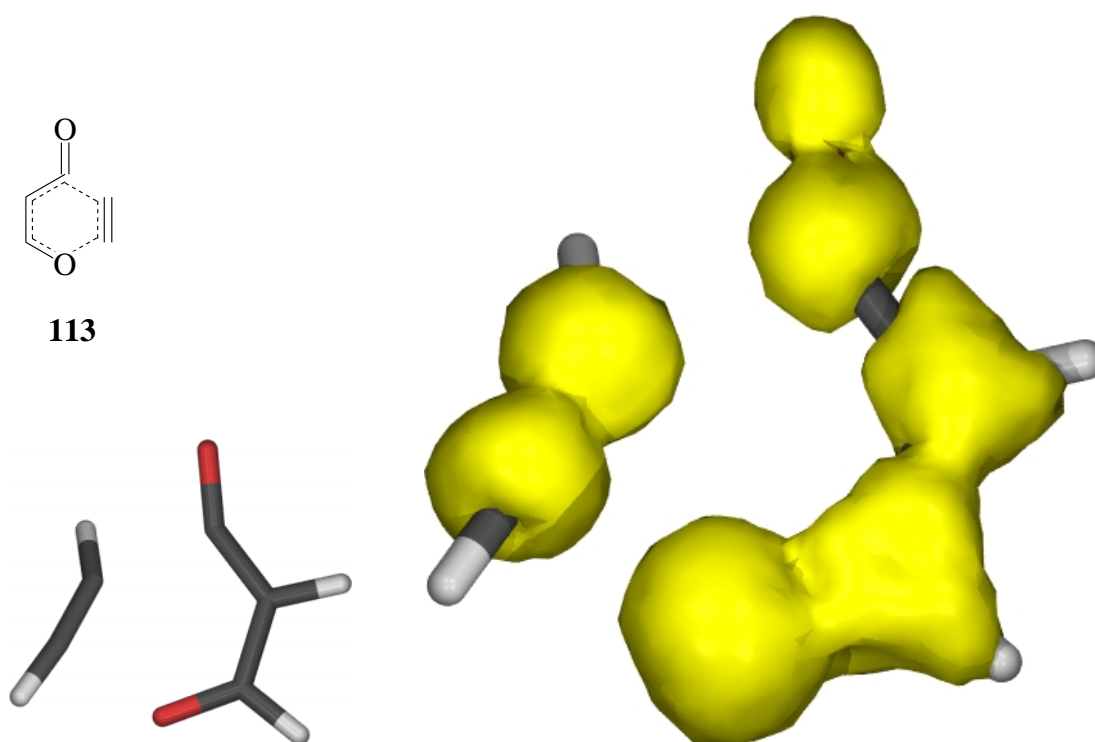


Abbildung 4.86: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von Formylketen mit Ethin. Isooberfläche bei 0,026 au.

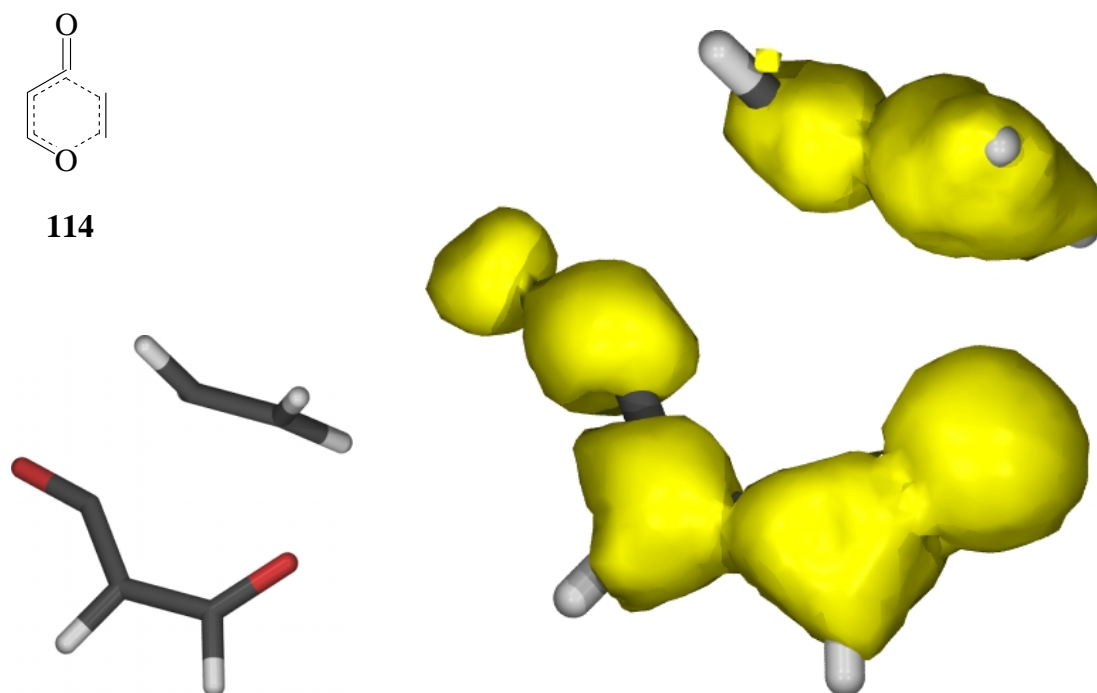


Abbildung 4.87: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von Formylketen mit Ethen. Isooberfläche bei 0,026 au.

erwarten, daß die AIS-Isooberfläche dies durch entsprechende Unterbrechungen anzeigt. Wie die Abbildungen 4.86 und 4.87 zeigen, ist dies tatsächlich der Fall. An den Stellen, an denen die neuen Einfachbindungen geknüpft werden, ist bei pseudopericyclischer Beschreibung der Reaktion keine Orbitalwechselwirkung möglich. Genau dort ist auch die AIS am geringsten.

4.5.3 Eingeschnürte Übergangszustände

Die eingeschnürte Elektronenverschiebungstopologie grenzt die dritte große Klasse von Elementarreaktionen der Organischen Chemie ab [2]. Sie zeichnet sich durch die ungewöhnliche Tatsache aus, daß an mindestens einem Atom gleichzeitig zwei Bindungen geknüpft und gebrochen werden. Anhand von einfachen Regeln, ähnlich den Woodward-Hoffmann-Regeln, ist eine Aussage über den stereochemischen Verlauf möglich.

Im folgenden sind als Beispiele für zwei eingeschnürte Reaktionen die Spiroozonidfragmentierung und die Epoxidierung von Ethen mit Dioxiran aufgeführt. Zur Abgrenzung gegenüber Reaktionen, bei denen analog zu den pseudopericyclischen Reaktionen nicht alle Orbitale der Orbitalbasis miteinander wechselwirken können, die aber trotzdem die eingeschnürte Elektronenverschiebungstopologie aufweisen, wurde die

Epoxidierung von Ethen mit Perameisensäure untersucht.

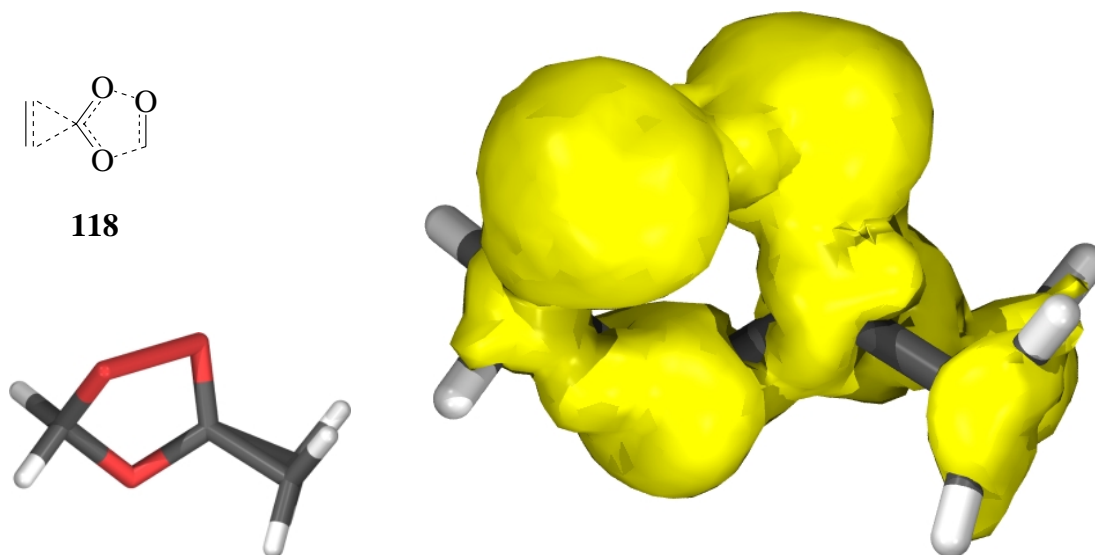
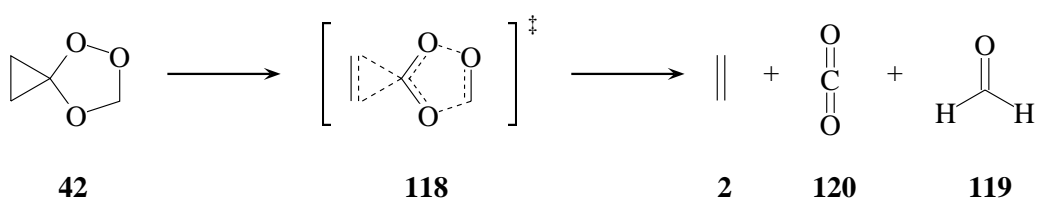


Abbildung 4.88: AIS beim Übergangszustand der Fragmentierung von Trioxaspiroheptan. Isooberfläche bei 0,026 au.

Spiroozonidfragmentierung: Spiroozonide geeigneter Ausgangsverbindungen gehen bereits bei zum Teil sehr tiefen Temperaturen eine spontane Fragmentierungsreaktion ein [4, 5]. Es entstehen drei Fragmente, Formaldehyd **119**, Kohlendioxid **120** und eine ungesättigte Verbindung. Im Falle des Stammsystems 4,5,7-Trioxaspiro[2.4]heptan **42** wird Ethen **2** gebildet. Die Reaktion verläuft über den eingeschnürten Übergangszustand **118**:



Die Abbildung 4.88 zeigt die AIS-Isooberfläche des Übergangszustandes der Reaktion. Zu erkennen ist, daß die Isooberfläche alle an der Reaktion beteiligten Zentren verbindet. Allein an einer Stelle besteht eine Unterbrechung, nämlich an einer der C-C-Bindungen im Cyclopropylring. Diese Bindung ist im Übergangszustand mit 159,8 pm schon relativ weit gebrochen.

Großräumige Bereiche hoher AIS treten interessanterweise an den Sauerstoffatomen des Fünfrings auf. Diese sind vermutlich auf die einsamen Elektronenpaare des Sauerstoffs zurückzuführen.

Festzuhalten bleibt, daß die Methode zur Erkennung von Delokalisierung sich auch zur Visualisierung eingeschnürter Systeme eignet. Allerdings sind hier die Wechselwirkungen nicht so stark wie in pericyclischen Systemen. Aus diesem Grund kann es erforderlich werden, den Grenzwert für die Isooberfläche unter 0,026 au abzusenken, um auch feinere Unterschiede herausarbeiten zu können.

Epoxidierung mit Dioxiran: Als weiteres Beispiel für eine eingeschnürte Reaktion soll die Expoxidierung von Ethen **2** mit Dioxiran **121** betrachtet werden. Die Reaktion wird durch folgende Gleichung beschrieben:

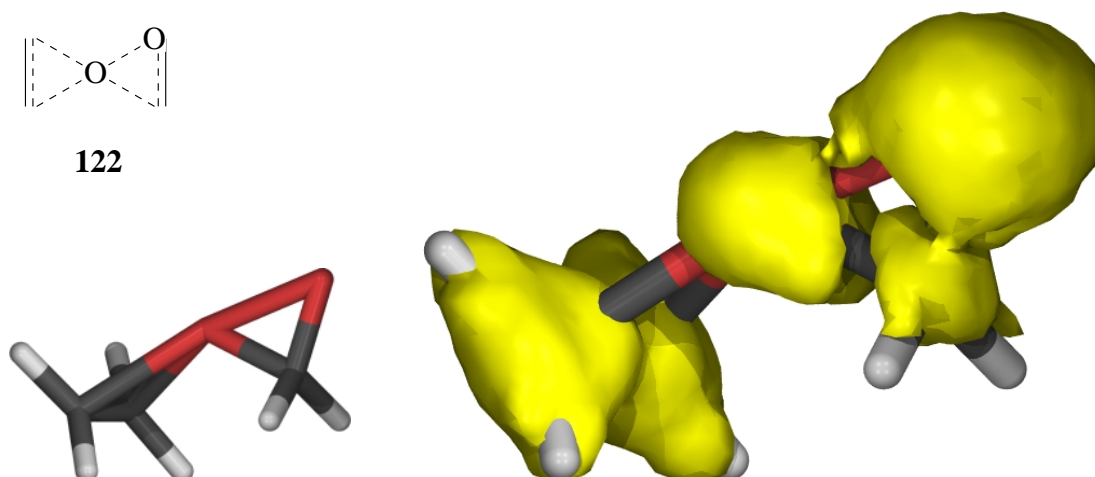
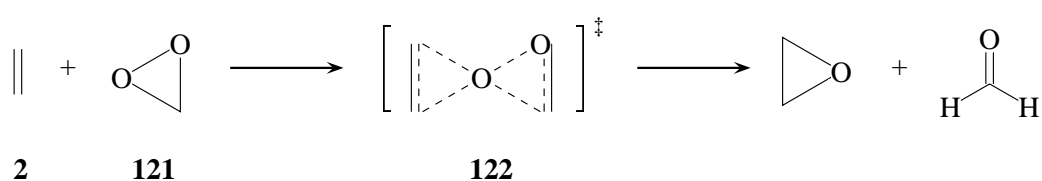


Abbildung 4.89: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von Dioxiran mit Ethen. Isooberfläche bei 0,026 au.

Wie Abbildung 4.89 zeigt, ist die AIS-Isooberfläche bei dem bisher verwendeten Isooberflächen-Grenzwert nicht zusammenhängend, sondern in zwei Bereiche geteilt, die jeweils die Ethen- und die Dioxiran-Untereinheit umfassen. Erst bei Wahl eines geringeren Grenzwertes (0,018 au) wird die Isooberfläche zusammenhängend (siehe Abbildung 4.90).

Eingeschnürte Delokalisierung von Elektronen ist nicht so offensichtlich aus der AIS-Isooberfläche abzulesen wie cyclische Delokalisierung. Zurückzuführen ist das auf die im allgemeinen in pericyclischen Reaktionen größere Stabilisierungsenergie.

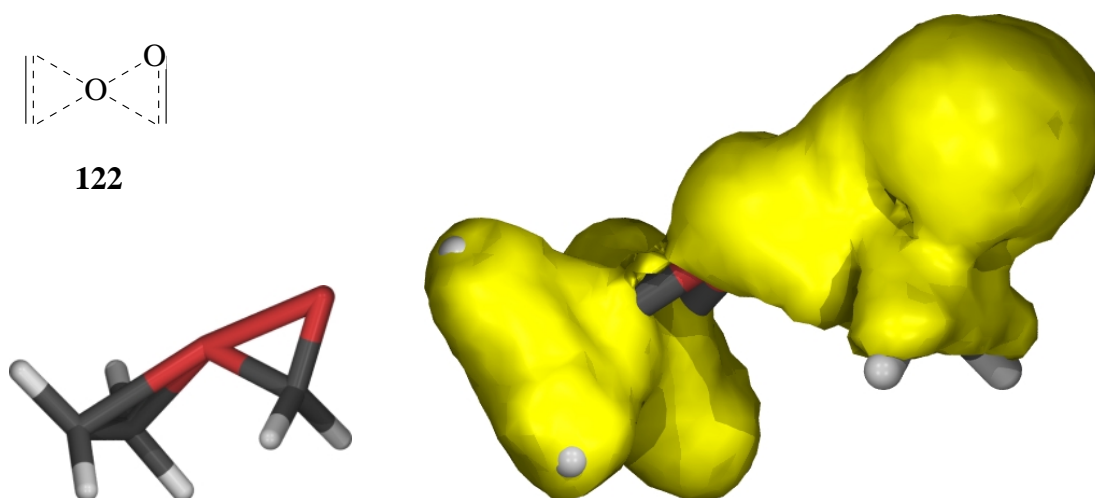


Abbildung 4.90: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von Dioxiran mit Ethen. Isooberfläche bei 0,018 au.

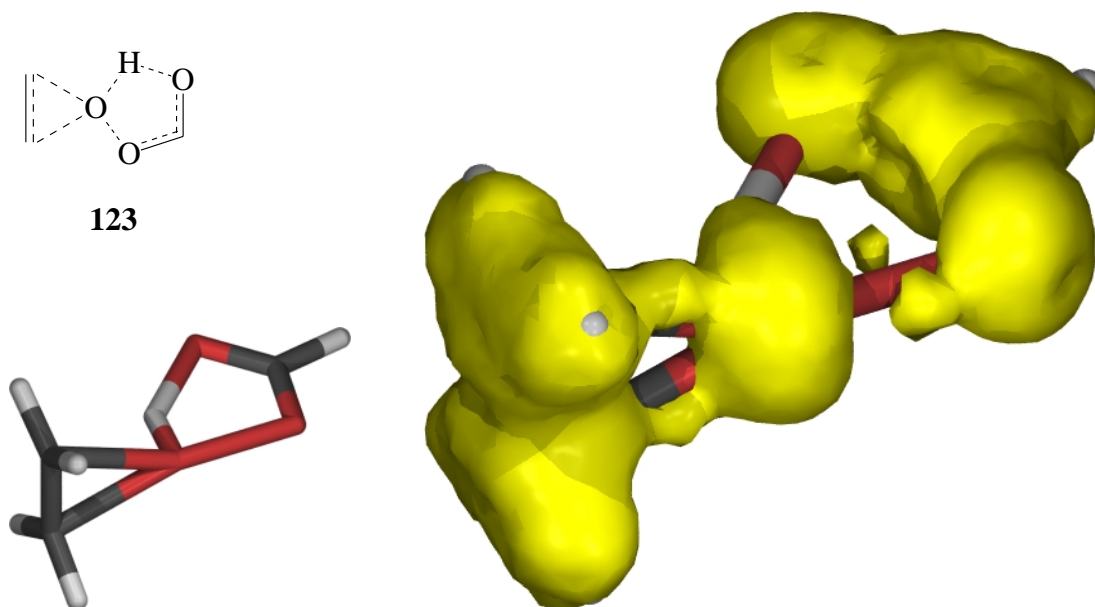


Abbildung 4.91: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von Perameisensäure mit Ethen. Isooberfläche bei 0,018 au.

Epoxidierung mit Perameisensäure: Diese Reaktion kann als „pseudo-eingeschnürte“ Reaktion betrachtet werden, da in der Orbitalbasis am Wasserstoffatom der Persäure keine Wechselwirkung möglich ist. Diese Situation kann von „echten“ eingeschnürten Übergangszuständen mit Hilfe der AIS-Isooberfläche abgegrenzt werden. Abbildung 4.91 zeigt die AIS im Übergangszustand der Perameisensäure-Epoxidierung **123**. Die Isooberfläche ist selbst bei dem geringen Grenzwert nicht zusammenhängend (siehe O-H- und O-O-Bindung) im Gegensatz zu den bereits betrachteten eingeschnürten Reaktionen.

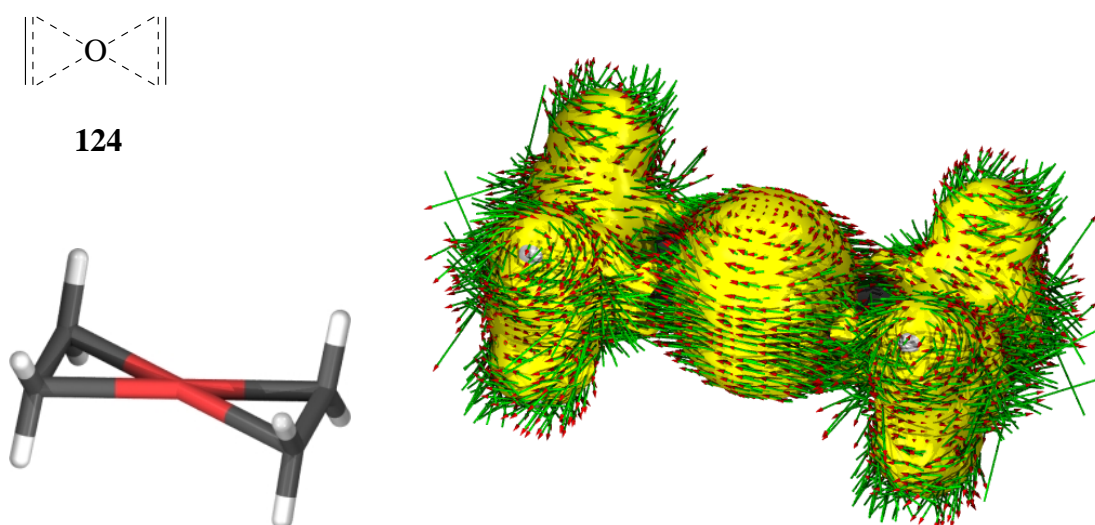


Abbildung 4.92: AIS beim Übergangszustand der Reaktion von Ethen mit Oxiran. Isooberfläche bei 0,0165 au. Die Orientierung der induzierten Stromdichte bei einem externen Magnetfeld, das senkrecht zur horizontalen Symmetrieebene steht, ist durch Pfeile angedeutet.

Epoxidierung mit Oxiran: Die bisher betrachteten eingeschnürten Übergangszustände besitzen jeweils Spiro-Konformation. Die Darstellung von Stromdichtevektoren ist deshalb bei diesen Systemen wenig sinnvoll, da ein zu beiden Terminatorebenen senkrecht stehendes Magnetfeld nicht gewählt werden kann. Deshalb wird an dieser Stelle mit dem Übergangszustand der Epoxidierung von Ethen **2** mit Oxiran **125** ein Modellsystem in D_{2h} -Symmetrie vorgestellt. Der Modellcharakter ergibt sich einerseits aus der Tatsache, daß die Reaktion experimentell nicht bekannt ist und andererseits die Struktur des Übergangszustandes auf RHF/6-31G*-Niveau ein Sattelpunkt zweiter Ordnung ist [167].

Auch bei diesem System ist zunächst anzumerken, daß der Grenzwert für die Isooberfläche der AIS herabgesetzt werden muß, um alle Wechselwirkungen erkennen zu können. Die AIS ist besonders im Bereich der CH_2 -Gruppen und des zentralen

Sauerstoffatoms hoch. Betrachtet man die Stromdichtevektoren, so fällt ein das Sauerstoffatom umkreisender Strom auf, der nicht nur dieses Atom umfaßt, sondern auch in der Nähe der horizontalen Symmetrieebene die CH_2 -Gruppen mit einschließt. Der Elektronenfluß erfolgt somit über das gesamte eingeschnürte System inklusive Terminatorringen und belegt damit, daß die eingeschnürte Delokalisierung von Elektronen tatsächlich mit quantenmechanischen Methoden nachvollzogen werden kann.

4.6 Zusammenfassung

Die AIS eignet sich hervorragend dazu, delokalisierte Systeme zu visualisieren. Insbesondere hat die vorgestellte Methode gegenüber den bisher hauptsächlich verwendeten Verfahren folgende Vorteile:

- Die AIS kann als Isooberfläche dargestellt werden.
- Die AIS ist unabhängig vom Magnetfeld. Weder die realitive Orientierung noch die Stärke des Magnetfeldes spielen eine Rolle.
- Die Untersuchung von nichtplanaren Molekülen ist ohne weiteres möglich. Dies ist vor allem bei der Analyse von Übergangszuständen und hyperkonjugierten Systemen von Vorteil.
- Visualisiert werden delokalisierte Systeme, hauptsächlich cyclische, aber auch mit Einschränkungen lineare und eingeschnürte Systeme. Die Anisotropie ist groß an Orten, an denen die Elektronen in Orbitalen lokalisiert sind, die keine kugelförmige Elektronenverteilung um den Kern beschreiben.
- Die Methode verwendet nur eine physikalische Größe (Observable). Sie ist unabhängig von Parametern.
- Stromdichtevektoren können auf der Isooberfläche gezeichnet werden und erlauben somit die Detektion der Richtung eventueller Ringströme.
- Das Verfahren ist einfach zu implementieren.
- Potentiell eignet sich die Methode als Lehrmittel zur Visualisierung von delokalisierten Systemen und für die Einführung in die NMR-Spektroskopie.

Literaturverzeichnis

- [1] Woodward, R. B.; Hoffmann, R., *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–870.
- [2] Herges, R., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 261–283.
- [3] Herges, R., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *34*, 91–102.
- [4] Berger, C.; Bresler, C.; Dilger, U.; Geuenich, D.; Herges, R.; Röttele, H.; Schröder, G., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1951–1954.
- [5] Berger, C.; Dieterich, S.; Dilger, U.; Geuenich, D.; Helios, H.; Herges, R.; Kirchmer, P.; Röttele, H.; Schröder, G., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1954–1957.
- [6] Eine formal eingeschnürte Reaktion, die Fragmentierung des Spiroketals des Norbornadienons in Benzol, Kohlendioxid und Ethen wurde in [1] beschrieben und untersucht.
- [7] Die erste detaillierte Beschreibung einer eingeschnürten Reaktion ist zu finden in: Zimmerman, H. E.; Sousa, L. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 834–842
- [8] Calvo-Losada, S.; Quirante, J. J.; Suarez, D.; Sordo, T. L., *J. Comp. Chem* **1998**, *19*, 912–922.
- [9] Vogelbacher, U.-J.; Regitz, M.; Mynott, R., *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 835–836.
- [10] Übersichten über experimentelle Arbeiten: a) Arct, J.; Brinker, U. H., *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl) Bd. E19b*, ???, **4th ed. 1989**, S. 337–375; b) Kirmse, W.; Blomquist, A. T. [Hrsg.], *Carbene Chemistry*, Academic Press, New York, **2. Auflage 1970**, S. 467ff; c) Baron, W. J.; DeCamp, M. R.; Hendrick, M. E.; Jones, M.; Levin, R. H.; Sohn, M. B., *Carbenes 1973–1975*, ???, **1973**, S. 1; d) Tidwell, T. T.; Rappoport, Z. [Hrsg.], *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Vol. 1*, Wiley, New York, **1987**, S. 616.
- [11] Theoretische Arbeiten: a) Zimmerman, H. E.; Sousa, L. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 834; b) Shelvin, P. B.; McKee, M. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 519; c) Schoeller, W. W., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 2161.

- [12] Harnisch, J.; Szeimies, G., *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 3914–3933.
- [13] Boyer, J. H.; Selvarajan, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 6122–6126.
- [14] Reinheimer, A., *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1995**.
- [15] Schottelius, M. J.; Chen, P., *Helv. Chim. Acta* **1998**, *81*, 2341–2347.
- [16] Adkins, H.; Whitman, G. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1942**, *64*, 150–154.
- [17] Boeckman, R. K.; Perni, R. B., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 5486–5489.
- [18] Poos, G. I.; Kleis, J.; Wittekind, R. R.; Rosenau, J. D., *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4898–4904.
- [19] Aitken, R. A.; Seth, S., *J. Chem. Soc. Perkin I* **1994**, *17*, 2461–2466.
- [20] Osbahr, A. J.; Vaitiekunas, A.; Nord, F. F., *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 1911–1912.
- [21] Kassam, K.; Warkentin, J., *Can. J. Chem.* **1997**, *75*, 120–128.
- [22] Wadsworth, D. H.; Geer, S. M.; Detty, M. R., *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 3662–3668.
- [23] Tsui, F. P.; Vogel, T. M.; Zon, G., *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7144–7145.
- [24] Chang, Y. H.; Chiu, F.-T.; Zon, G., *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 342–354.
- [25] Tsui, F. P.; Chang, Y. H.; Vogel, T. M.; Zon, G., *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 3381–3388.
- [26] King, F. D.; Pike, S.; Walton, D. R. M., *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1978**, 351–352.
- [27] Schoberth, W.; Hanack, M., *Synthesis* **1972**, 703.
- [28] Gajewski, J. J.; Squicciarini, M. P., *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6717–6728.
- [29] Hudson, C. E.; Bauld, N. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 1158–1163.
- [30] Brandsma, L., *Preparative Acetylenic Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2. Auflage 1988**.
- [31] Rigaudy, J.; Lytwyn, E.; Wallach, P.; Nguyen, K. C., *Tetrahedron Letters* **1980**, *21*, 3367–3370.
- [32] Schraml, J.; Boldhaus, H.-M.; Erdt, F.; Krahe, E. W.; Bliefert, C., *J. Organomet. Chem.* **1991**, *406*, 299–302.

- [33] a) Rauhut, G.; Pulay, P., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 3093–3100; b) Scott, A. P.; Radom, L., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16502–16513.
- [34] Pierson, R. H.; Fletcher, A. N.; Gantz, E. S. C., *Anal. Chem.* **1956**, *28*, 1218–1239.
- [35] Turrell, G. C.; Jones, W. D.; Maki, A., *J. Chem. Phys.* **1957**, *26*, 1544–1548.
- [36] Duncan, J. L.; McKean, D. C.; Mallinson, P. D., *J. Mol. Spectrosc.* **1973**, *45*, 221–246.
- [37] Tietze, L. F.; Eicher, T., *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum und Forschungslaboratorium*, Thieme, Stuttgart, **2. Auflage 1991**, S. 607–613.
- [38] Still, W. C.; Kahn, M.; Mitra, A., *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 2923–2925.
- [39] Tietze, L. F.; Eicher, T., *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart, **1. Auflage 1981**, S. 222.
- [40] Tietze, L. F.; Eicher, T., *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, Thieme, Stuttgart, **1. Auflage 1981**, S. 223.
- [41] a) Kim, K. S.; Schaefer III H. F.; Radom, L.; Pople, J. A.; Binkley, J. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 4148–4154; b) Seidl, E. T.; Schaefer III H. F., *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 4449–4452.
- [42] Fukunaga, T.; Mukai, T.; Akasaki, Y.; Suzuki, R., *Tetrahedron Lett.* **1970**, *34*, 2975–2978.
- [43] a) Cottrell, T. L., *The Strengths of Chemical Bonds*, Butterworths, London, **2. Auflage 1958**; b) Pauling, L., *The Nature of the Chemical Bond*, Cornell University Press, Ithaca, NY, **3. Auflage 1960**.
- [44] Bach, R. D.; Ayala, P. Y.; Schlegel, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12758–12765.
- [45] Reiser, R.; Süling, C.; Schröder, G., *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 2493–2501.
- [46] Süling, C., *Dissertation*, Universität (TH) Karlsruhe, **1992**.
- [47] Herges, R., *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1994**, *43*, 91–106.
- [48] Kohn, W.; Becke, A. D.; Parr, R. G., *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 12974–12980.
- [49] Stewart, J. J., *J. Comput. Chem.* **1989**, *10*, 209–221.
- [50] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.

- [51] Lee, C.; Yang, W.; Parr R. G., *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [52] Welt, G.; Wolf, E.; Fischer, P.; Föhlisch, B., *Chem. Ber.* **1982**, 115, 3927–3935.
- [53] Günther, H.; Görlitz, M.; Meisenheimer, H., *Org. Magn. Res.* **1974**, 6, 388–394.
- [54] Truhlar, D. G.; Kuppermann, A., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, 93, 1840–1851.
- [55] a) Fukui, K., *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363–368; b) Fukui, K., *Pure Appl. Chem.* **1982**, 54, 1825–1836.
- [56] Stewart, J. J., *J. Comput. Chem.* **1989**, 10, 209–221.
- [57] Zotova, S. V.; Bogdanov, V. S.; Nesmeyanova, O. A., *Bull. Russ. Acad. Sci. Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1979**, 28, 2516–2520.
- [58] Padwa, A.; Rieker, W. F.; Rosenthal R. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4446–4456.
- [59] Padwa, A.; Blacklock, T. J.; Cordova, D. M.; Loza, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 5648–5656.
- [60] Padwa, A.; Kulkarni, Y. S.; Terry, L. W., *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 2478–2486.
- [61] Padwa, A.; Rieker, W. F.; Rosenthal R. J., *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 1353–1360.
- [62] Liebman, J. F.; Greenberg, A. [Hrsg.], *Modern Models of Bonding and Delocalization*, **1988**, S. 1–61.
- [63] Ramsey, N. F., *Phys. Rev.* **1950**, 78, 699–703.
- [64] Ramsey, N. F., *Phys. Rev.* **1953**, 91, 303–307.
- [65] Helgaker, T.; Jaszunski, M.; Ruud, K., *Chem. Rev.* **1999**, 99, 293–352.
- [66] Gauss, J., *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 3629–3643.
- [67] London, F., *J. Phys. Radium (Paris)* **1937**, 8, 397.
- [68] Ditchfield, R., *Mol. Phys.* **1974**, 27, 789–807.
- [69] Wolinski, K.; Hinton, J. K.; Pulay, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8251–8260.
- [70] Kutzelnigg, W., *Isr. J. Chem.* **1980**, 19, 193–200.
- [71] Schindler, M.; Kutzelnigg, W., *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1919–1933.
- [72] Keith, T. A.; Bader, R. F. W., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 210, 223–231.
- [73] Keith, T. A.; Bader, R. F. W., *Chem. Phys. Lett.* **1992**, 194, 1–8.

- [74] Herges, R.; Jiao, H.; von Rague Schleyer, P., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1441–1444.
- [75] Wallenborn, E.-U.; Haldimann, R. F.; Klärner, F.-G.; Diederich, F., *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 2258–2265.
- [76] Keith, T. A.; Bader, R. F. W., *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 3669–3682.
- [77] Kutzelnigg, W.; Fleischer, U.; Schindler, M., *NMR Basic Princ. Prog.* **1990**, *23*, 165–263.
- [78] Stevens, R. M.; Pitzer, R. M.; Lipscomb, W. N., *J. Chem. Phys.* **1963**, *38*, 550–560.
- [79] Cheeseman, J. R.; Trucks, G. W.; Keith, T. A.; Frisch, M. J., *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5497–5509.
- [80] Becke, A. D., *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 2547–2553.
- [81] Pauling, L., *J. Chem. Phys.* **1936**, *4*, 673–679.
- [82] Fleischer, U.; Kutzelnigg, W.; Lazzeretti, P.; Mühlenkamp, V., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5298–5306.
- [83] Pople, J. A., *J. Mol. Phys.* **1958**, *1*, 175.
- [84] Pople, J. A., *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1111.
- [85] Schneider, W. G.; Berstein, H. J.; Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 3497.
- [86] Pople, J. A.; Untch, K. G., *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4811.
- [87] Lazzeretti, P.; Rossi, E.; Zanasi, R., *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3129–3139.
- [88] Lazzeretti, P.; Zanasi, R., *Chem. Phys. Lett.* **1981**, *80*, 533–536.
- [89] Lazzeretti, P.; Rossi, E.; Zanasi, R., *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 12–15.
- [90] Cernusak, I.; Fowler, P. W.; Steiner, E., *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 401–412.
- [91] Bilde, M.; Hansen, A. E., *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 237–250.
- [92] Dauben, H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L. in: Snyder, J. P. [Hrsg.], *Nonbenzoid Aromaticity, Vol II*, Academic Press, New York, **1971**.
- [93] Dauben, H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, *90*, 811–813.
- [94] Dauben, H. J.; Wilson, J. D.; Laity, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 1991–1998.

- [95] Von Rague Schleyer, P.; Maerker, C.; Dransfeld, A.; Jiao, H.; van Eikema Hommes, N. J. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 6317–6318.
- [96] Lipscomb, W. N., *Adv. Mag. Res. 2 in Theoretical Chemistry, edited by W. B. Brown (Butterworths, London, 1972), Vol. 1* **1966**, *137*, 167.
- [97] Hegstrom, R. A.; Lipscomb, W. N., *J. Chem. Phys.* **1966**, *45*, 2378–2383.
- [98] Laws, E. A.; Stevens, R. M.; Lipscomb, W. N., *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 4269–4278.
- [99] Stevens, R. M.; Lipscomb, W. N., *J. Chem. Phys.* **1964**, *41*, 3710–3716.
- [100] Bronstein, I. N.; Semendjajew, K. A.; Musiol, G.; Mühlig, H., *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, Thun, Frankfurt am Main, **2. Auflage** **1995**, S. 231.
- [101] Lathan, W. A.; Hehre, W. J.; Pople, J. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 808.
- [102] Hariharan, P. C.; Lathan, W. A.; Pople, J. A., *Chem. Phys. Lett.* **1972**, *14*, 385.
- [103] Zurawski, B.; Ahlrichs, R.; Kutzelnigg, W., *Chem. Phys. Lett.* **1973**, *21*, 309.
- [104] Lischka, H.; Kohler, H. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 5297.
- [105] Raghavachari, K.; Whiteside, R. A.; Pople, J. A.; v. Rague Schleyer, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5649.
- [106] Houle, F. A.; Beauchamp, J. L., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 4067.
- [107] Baer, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2482.
- [108] Bohme, D. K.; Mackay, G. I., *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2173.
- [109] Kutzelnigg, W.; van Wüllen, C.; Fleischer, U.; Franke, R.; v. Mourik, T., *NATO ASI series. Series C, Mathematical and physical sciences* **1993**, *386*, 141–161.
- [110] Steiner, E.; Fowler, P. W., *Int. J. Quant. Chem.* **1996**, *60*, 609–616.
- [111] Zanasi, R.; Lazzeretti, P., *Mol. Phys.* **1997**, *92*, 609–617.
- [112] Zanasi, R.; Fowler, P. W., *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *238*, 270–280.
- [113] Wagenseller, P. E.; Birney, D. M.; Roy, D., *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 2853–2859.
- [114] a) Houk, K. N.; Gandour, R. W.; Strozier, R. W.; Rondan, N. G.; Paquette, L. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 6797–6802; b) Bach, R. D.; Wolber, G. J.; Schlegel, H. B., *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 2837–2841.
- [115] Hopf, H.; Maas, G., *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 953–977.

- [116] Garratt, P. J., *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 183.
- [117] Moyano, A.; Paniagua, J. C., *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 2250–2257.
- [118] Garratt, P. J., *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 128f.
- [119] Garratt, P. J., *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 133.
- [120] Garratt, P. J., *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 126.
- [121] Garratt, P. J., *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 84ff.
- [122] Garratt, P. J., *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 178f.
- [123] Sun, H.; Hrovat, D. A.; Thatcher Borden, W., *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5275–5276.
- [124] Für Übersichten siehe: a) Raabe, G.; Michl, J., *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419; b) Cowley, A. H., *Polyhedron* **1984**, *3*, 389; c) Cowley, A. H., *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 386; d) Ashe, A. J., *Acc. Chem. Res.* **1978**, *11*, 153.
- [125] a) Kreil, C. L.; Chapman, O. L.; Burns, G. T.; Barton, T. J., *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 841; b) Maier, G.; Mihm, G.; Baumgartner, R. O. W.; Reisenauer, H. P., *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2337.
- [126] Märkl, G., *Chemie in unserer Zeit* **1982**, *16*, 139–148.
- [127] Raabe, G.; Michl, J., *Chem. Rev.* **1985**, *85*, 419–509.
- [128] Fowler, P. W.; Steiner, E.; Cadioli, B.; Zanasi, R., *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 7297–7302.
- [129] van Wüllen, C.; Kutzelnigg, W., *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *205*, 563–571.
- [130] Fowler, P. W.; Zanasi, R.; Cadioli, B.; Steiner, E., *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *251*, 132–140.
- [131] Carey, F. A.; Sundberg, R. J., *Organische Chemie – Ein weiterführendes Lehrbuch*, VCH, Weinheim, **1995**, S. 507f.
- [132] Ege, G.; Vogler, H., *Theoret. Chim. Acta* **1972**, *26*, 55–65.
- [133] Schulman, J. M.; Disch, R. L., *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9176–9179.
- [134] Staab, H. A.; Diederich, F., *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3487–3503.
- [135] Staab, H. A.; Diederich, F.; Krieger, C.; Schweitzer, D., *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 3504–3512.

- [136] Krieger, C.; Diederich, F.; Schweitzer, D.; Staab, H. A., *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 733–735.
- [137] Diederich, F.; Staab, H. A., *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 383–385.
- [138] Schweitzer, D.; Hausser, K. H.; Vogler, H.; Diederich, F.; Staab, H. A., *Mol. Phys.* **1982**, *46*, 1141–1153.
- [139] Hirsch, A., *The Chemistry of the Fullerenes*, Georg Thieme, Stuttgart, **1994**, S. 186ff.
- [140] Winstein, S.; Trifan, D. S., *J. Am. Chem. Soc.* **1949**, *71*, 2953.
- [141] Winstein, S.; Ordronneau, C., *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2084.
- [142] Winstein, S. in: Olah, G. A.; v. Rague Schleyer, P. (Hrsg.), *Carbonium Ions, Vol. III*, Wiley, New York, **1972**, S. 986.
- [143] Bremer, M.; Schötz, K.; von Rague Schleyer, P.; Fleischer, U.; Schindler, M.; Kutzelnigg, W.; Koch, W.; Pulay, P., *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1063–1067.
- [144] Bremer, M.; von Rague Schleyer, P.; Schötz, K.; Kausch, M.; Schindler, M., *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 795–797.
- [145] Jemmis, E. D.; von Rague Schleyer, P., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4781.
- [146] Jemmis, E. D., *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 7071.
- [147] a) Surya Prakash, G. K.; Krishnamurthy, V. V.; Herges, R.; Bau, R.; Yuan, H.; Olah, G. A.; Fessner, W.-D.; Prinzbach, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 836–838; b) Surya Prakash, G. K.; Krishnamurthy, V. V.; Herges, R.; Bau, R.; Yuan, H.; Olah, G. A.; Fessner, W.-D.; Prinzbach, H., *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7764–7772; c) Herges, R.; v. Rague Schleyer, P.; Schindler, M.; Fessner, W.-D., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3649–3656.
- [148] Exner, K.; Hunkler, D.; Gescheidt, G.; Prinzbach, H., *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2013–2016.
- [149] Evans, M. G.; Warhurst, E., *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 614–624.
- [150] Evans, M. G., *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 824–834.
- [151] Evans, M. G.; Polanyi, M., *Trans. Faraday Soc.* **1938**, *34*, 11–24.
- [152] Zimmermann, H. E., *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 272–280.
- [153] Dewar, M. J. S., *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 859–946.

- [154] Für Übersichten siehe: a) Garratt, P. J., *Aromaticity*, Wiley, New York, **1986**, S. 285ff; b) Minkin, V. I.; Glukhovtsev, M. N.; Simkin, B. Y., *Aromaticity and Antiaromaticity*, New York, **1994**, S. 63ff.
- [155] Ross, J. A.; Seiders, R. P.; Lemal, D. M., *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4325–4327.
- [156] Dupuis, M.; Murray, C.; Davidson, E. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9756–9759.
- [157] Roth, W. R.; Lennartz, H.-W.; von E. Doering, W.; Birladeanu, L.; Guyton, C. A.; Kitagawa, T., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1722–1732.
- [158] Bearpark, M.; Bernardi, F.; Olivucci, M.; Robb, M. A., *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1732–1737.
- [159] Houk, K. N.; Beno, B. R.; Nendel, M.; Black, K.; Yoo, H. Y.; Wilsey, S.; Lee, J. K., *J. Mol. Struc. (Theochem)* **1997**, *398-399*, 169–179.
- [160] Beno, B. R.; Fennen, J.; Houk, K. N.; Lindner, H. J.; Hafner, K., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10490–1493.
- [161] Fabian, W. M. F.; Bakulev, V. A.; Kappe, O. C., *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 5801–5805.
- [162] Birney, D. M.; Wagenseller, P. E., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6262–6270.
- [163] Birney, D. M., *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 243–251.
- [164] Birney, D. M.; Ham, S.; Unruh, G. R., *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4509–4517.
- [165] Ham, S.; Birney, D. M., *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 5925–5928.
- [166] Birney, D. M.; Xu, X.; Ham, S., *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 147–150.
- [167] Papafilippopoulos, A., *Diplomarbeit*, Universität Erlangen-Nürnberg, **1996**, S. 46.
- [168] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Gill, P. M. W.; Johnson, B. G.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Keith, T.; Petersson, G. A.; Montgomery, J. A.; Raghavachari, K.; Al-Laham, M. A.; Zakrzewski, V. G.; Ortiz, J. V.; Foresman, J. B.; Cioslowski, J.; Stefanov, B. B.; Nanayakkara, A.; Challacombe, M.; Peng, C. Y.; Ayala, P. Y.; Chen, W.; Wong, M. W.; Andres, J. L.; Replogle, E. S.; Gomperts, R.; Martin, R. L.; Fox, D. J.; Binkley, J. S.; Defrees, D. J.; Baker, J.; Stewart, J. P.; Head-Gordon, M.; Gonzalez, C.; Pople, J. A., *Gaussian 94, Revision E.2*, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, **1995**.

Anhang A

Berechnungsmethoden

Ab initio und Dichtefunktional-Rechnungen: Alle Hartree-Fock- (HF) und Dichtefunktional- (DFT) Rechnungen wurden mit Gaussian 94 [168] durchgeführt.

Berechnung von IR-Spektren: Die Berechnung der IR-Banden erfolgte durch eine Normalkoordinatenanalyse mit dem Gaussian 94-Programm. Die Rechnungen wurden auf dem Becke3LYP/6-31G*-Niveau durchgeführt. Durch Multiplikation mit einem Korrekturfaktor von 0,963 können die Ergebnisse verbessert werden (siehe [33]).

IRC-Rechnungen: Die nichtstationären Punkte auf der Reaktionskoordinate wurden mit der in Gaussian 94 implementierten IRC-Routine berechnet. Die Werte der Reaktionskoordinate für die Minima (Edukte, Zwischenstufen, Produkte) wurden relativ zu den Übergangszuständen berechnet.

Magnetische Eigenschaften: Die induzierte Stromdichte wurde mit der CSGT-Methode¹, die in Gaussian 94 implementiert ist, berechnet. Fast alle diese Rechnungen wurden auf Becke3LYP/6-31G*-Niveau durchgeführt. Ausnahmen davon sind das Kekulen und das C₆₀-Fulleren, die aus Zeitgründen auf HF/STO-3G//PM3-Niveau gerechnet wurden². Alle Strukturen sind geometrieoptimiert. Die Übergangszustandsstrukturen wurden mit Hilfe einer Normalkoordinatenanalyse als solche identifiziert (ein negativer Eigenwert in der Hesse-Matrix).

Die Ausgabe der Stromdichte wurde durch Modifikation von Gaussian 94 erreicht. Um diese Daten nutzen zu können, wurden sie auf ein rechtwinkliges Gitternetz transformiert. Die Anisotropie der induzierten Stromdichte (AIS) wurde nach Gleichung 4.12 erhalten.

¹CSGT = continuous set of gauge transformations

²Für die in dieser Arbeit durchgeführten qualitativen Vergleiche haben Tests gezeigt, daß selbst dieses niedrige Niveau noch ausreichend ist.

Die Darstellung der Isooberfläche inklusive der Stromdichtevektoren wurde mit Hilfe der Persistence of Vision Raytracing-Software erreicht.

Anhang B

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Daniel Geuenich
Anschrift:	Tannhäuserstraße 27 38106 Braunschweig
Telefon:	(05 31) 2 32 28 31
Geburtsdatum/-ort:	12. April 1971 in Bonn
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	ledig

Schulbildung

08/1977 - 07/1981	Grundschule
08/1981 - 07/1983	Orientierungsstufe
08/1983 - 05/1990	Gymnasium
16.05.90	Abschluß: Abitur

Wehrdienst

07/1990 - 06/1991	Grundwehrdienst als Funker in Ehra-Lessien/Barwedel
-------------------	---

Berufsausbildung

10/1991 - 11/1996	Chemiestudium an der Technischen Universität Braunschweig
22. September 1993	Diplomvorprüfung
18. November 1996	Diplomprüfung Thema der Diplomarbeit: „Untersuchung zur Verbrennung von ausgewählten Pestiziden in unterschiedlichen Brand-szenarien“
Seit 1. Januar 1997	Promotion im Arbeitskreis Prof. Dr. R. Herges am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig

Vorträge und Publikationen

26. November 1996	Workshop Bauchemie der GDCh-Arbeitsgemeinschaft Bauchemie; Vortrag über das Thema: „Bestimmung der organischen Bindemittelmatrix von Oberflächenschutzsystemen mittels Pyrolyse-GC-MS“
Angew. Chem. 1998, 110, S. 1951-1954	„Eine spontane Fragmentierung - vom Crigee-Zwitterion zur 'eingeschnürten' Möbius-Aromatizität“
Angew. Chem. 1998, 110, S. 1954-1957	„Das thermische Verhalten der Spiroozonide aus Formaldehyd-O-oxid und Troponderivaten: eine eingeschnürte Reaktion“

Weitere Tätigkeiten

10/1993 - 02/1995	Beschäftigung als studentische Hilfskraft am Institut für Physikalische Chemie der TU Braunschweig
04/1995 - 12/1995 und 05/1996 - 12/1996	Beschäftigung als studentische Hilfskraft an der Amtlichen Materialprüfanstalt für das Bauwesen Braunschweig
01/1997 - 03/1997	Beschäftigung als wissenschaftliche Hilfskraft am Institut für Organische Chemie der TU Braunschweig